

JP2003-119204A (Translation-in-part)

Title of the invention:

PROCESS FOR PREPARING FLUORINE-CONTAINING  
POLYMER LATEX

Application No.: 309905/2001

Filed on: October 5, 2001

Abstract

There is provided a process for preparing a fluorine-containing polymer latex providing a fluorine-containing polymer material being excellent in characteristics of a powder and mechanical properties which are equal to those of conventional materials.

The preparation process of a fluorine-containing polymer latex comprises emulsion-polymerizing a fluorine-containing olefin solely or a fluorine-containing olefin and other monomer in an aqueous medium in the presence of at least one of fluorine-containing surfactants represented by the formula (I):  $\text{Rf}^1\text{O}(\text{CFX}-\text{CF}_2\text{O})_p-\text{CFX}-\text{COOM}$ , the formula (II):  $\text{Rf}^2\text{CF}_2(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{CFX}-\text{CF}_2\text{O})_p--\text{COOM}$ , the formula (III):  $\text{M}^1\text{OCO}(\text{CF}_2)_m\text{COOM}^2$  and the formula (IV):  $\text{Rf}^3(\text{CH}_2)_n\text{OCO}-\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})-\text{CH}_2-\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{Rf}^{3'}$ , wherein  $\text{Rf}^1$  is a perfluoroalkyl group having 1 to 5 carbon atoms;  $\text{Rf}^2$  is an alkyl group having at least one fluorine atom and 2 or 3 carbon atoms which is not a perfluoroalkyl group;  $\text{Rf}^3$  and  $\text{Rf}^{3'}$  are the same or different and each is an alkyl group having at least one fluorine atom and 1 to 4 carbon atoms; M is hydrogen

atom, ammonium group, alkali metal atom or alkali earth metal atom;  $M^1$  and  $M^2$  are the same or different and each is hydrogen atom, ammonium group, alkali metal atom or alkali earth metal atom; X is fluorine atom, chlorine atom or a perfluoroalkyl group having 1 to 4 carbon atoms; p is 0 or an integer of from 1 to 5; m is an integer of from 2 to 4; n and n' are independently an integer of from 1 to 3.

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-119204

(P2003-119204A)

(43)公開日 平成15年4月23日(2003.4.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 F	2/26	C 0 8 F	Z 4 J 0 1 1
	14/18		4 J 1 0 0
	16/24		

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 26 頁)

(21)出願番号	特願2001-309905(P2001-309905)	(71)出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22)出願日	平成13年10月5日(2001.10.5)	(72)発明者	穂本 幸生 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72)発明者	根岸 良夫 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(74)代理人	100065226 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素重合体ラテックスの製造方法

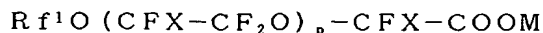
(57)【要約】 (修正有)

【課題】 従来品に比して粉体特性や成形品の機械的特性に遜色のない優れた含フッ素重合体材料を与える含フッ素重合体ラテックスの製造方法を提供する。

【解決手段】 式(I):  $Rf^1O(CFX-CF_2O)_p$   
 $-CFX-COOM$ 、式(II):  $Rf^2CF_2(CH_2)_n$   
 $O(CFX-CF_2O)_p-CFX-COOM$ 、式(III):  $M^1OCO(CF_2)_nCOOM^2$ または式(IV):  $Rf^3(CH_2)_nOCO-CH(SO_3M)-CH_2-CO$   
 $O(CH_2)_n$ 、 $Rf^3$  (式中、 $Rf^1$ は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基;  $Rf^2$ はフッ素原子を1つ以上含むパーフルオロではない炭素数2または3のアルキル基;  $Rf^3$ と $Rf^3'$ はフッ素原子を1つ以上含む炭素数1~4のアルキル基で、同じでも異なってもよい; Xはフッ素原子、塩素原子、または炭素数1~4のパーフルオロアルキル基)で表される含フッ素界面活性剤の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法。

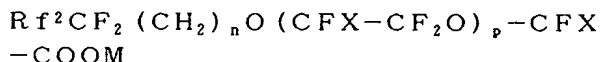
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 式(I)：



(式中、 $Rf^1$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基；Xはフッ素原子、塩素原子、または炭素数1～4のパーフルオロアルキル基；pは0～5の整数；Mは水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子、またはアルカリ土類金属原子)で表される含フッ素界面活性剤(I)、

## 式(II)：



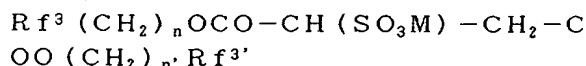
(式中、 $Rf^2$ はフッ素原子を1つ以上含むパーフルオロではない炭素数2または3のアルキル基；nは1～3の整数；Xはフッ素原子、塩素原子、または炭素数1～4のパーフルオロアルキル基；pは0～5の整数；Mは水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子、またはアルカリ土類金属原子)で表される含フッ素界面活性剤(II)、

## 式(III)：



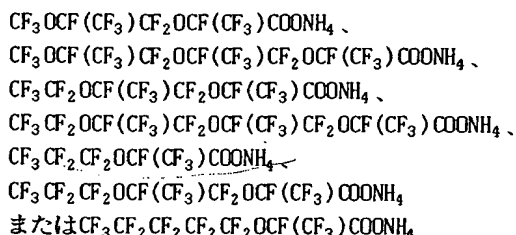
(式中、mは2～4の整数； $M^1$ と $M^2$ は水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子、またはアルカリ土類金属原子で、同じでも異なってもよい)で表される含フッ素界面活性剤(III)、または

## 式(IV)：



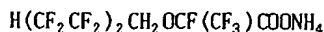
(式中、 $Rf^3$ と $Rf^{3'}$ はフッ素原子を1つ以上含む炭素数1～4のアルキル基で、同じでも異なってもよい；nと $n'$ は独立して1～3の整数；Mは水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子、またはアルカリ土類金属原子)で表される含フッ素界面活性剤(IV)の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法。

## 【請求項2】 前記含フッ素界面活性剤(I)が、



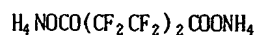
の1種または2種以上である請求項1記載の製造方法。

## 【請求項3】 前記含フッ素界面活性剤(II)が、



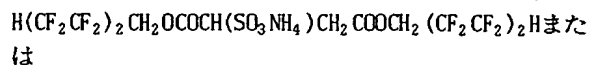
である請求項1記載の製造方法。

## 【請求項4】 前記含フッ素界面活性剤(III)が、



である請求項1記載の製造方法。

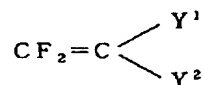
## 【請求項5】 前記含フッ素界面活性剤(IV)が、



である請求項1記載の製造方法。

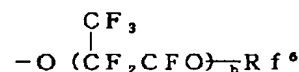
## 【請求項6】 前記含フッ素オレフィンが、式(1)：

## 【化1】



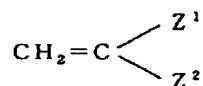
[式中、 $Y^1$ はF、Cl、Hまたは $CF_3$ ； $Y^2$ はF、Cl、H、 $Rf^5$ ( $Rf^5$ は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基)もしくは

## 【化2】



( $Rf^6$ は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、bは0または1～5の整数)で示される単量体、または式(2)：

## 【化3】



[式中、 $Z^1$ はF、H、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルキル基； $Z^2$ はH、Cl、炭素数1～6のアルキル基または $-(CF_2)_d-Z^3$ (dは1～10の整数、 $Z^3$ はFまたはH)]で示される単量体の1種または2種以上である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 前記含フッ素オレフィンが、式(1)において $Y^1$ および $Y^2$ がF、Clまたは $Rf^5$ のいずれかであるパーハロオレフィンである請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 前記パーハロオレフィンが、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、ヘキサフルオロプロピレンまたはクロロトリフルオロエチレンである請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 前記含フッ素オレフィンが、式(2)において $Z^1$ および $Z^2$ がいずれもFであるビニリデンフルオリドである請求項6記載の製造方法。

【請求項10】 前記他のモノマーが、非フッ素系のエチレン性不飽和単量体の1種または2種以上である請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】 得られる含フッ素重合体が、パーハロ重合体である請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項12】 前記パーハロ重合体が、変性されてい

るかまたはされていないポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体またはポリクロロトリフルオロエチレンである請求項1記載の製造方法。

【請求項13】 得られる含フッ素重合体が、非パーハロ重合体である請求項1-7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項14】 前記非パーハロ重合体が、ビニリデンフルオライド、トリフルオロエチレンもしくはフッ化ビニルの単独重合体もしくはこれらの2種以上の共重合体；テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、ヘキサフルオロプロピレンまたはクロロトリフルオロエチレンとビニリデンフルオライド、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、2,3,3,4,4,5,5-ヘptaフルオロ-1-ペンテンもしくは3,3,3-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-1-プロペンの2種以上との共重合体；またはテトラフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンとビニリデンフルオライド、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、2,3,3,4,4,5,5-ヘptaフルオロ-1-ペンテンもしくは3,3,3-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-1-プロペンの1種または2種以上とエチレン、プロピレン、ビニルエーテル類、ビニルエステル類もしくはアクリレート類の1種または2種以上との共重合体である請求項13記載の製造方法。

【請求項15】 請求項1-5のいずれかに記載の含フッ素界面活性剤の少なくとも1種を水性媒体に対して0.001-15.0重量%の量で重合開始時に添加して乳化重合を開始する請求項1-14のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の含フッ素界面活性剤の存在下に水性媒体中で含フッ素オレフィンを乳化重合する含フッ素重合体ラテックスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、含フッ素オレフィンをモノマーとして水性分散液中で乳化重合して含フッ素重合体ラテックスを製造する場合、重合系に界面活性剤(乳化剤)を存在させることが必須であり、各種の界面活性剤が提案され使用されている。

【0003】 こうした界面活性剤が、得られる含フッ素重合体の種々の特性、たとえば粉体特性や成形品の機械的特性に影響を及ぼすことが知られている(特開昭52-52984号公報、特開昭57-164199号公報、特開昭61-223007号公報、特開平7-292008号公報、特開平11-246607号公報、特

開平11-512133号公報、特開2001-64304号公報、米国特許第3,391,099号明細書など)。

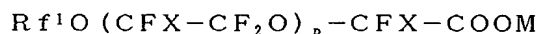
【0004】 また、乳化剤といっても、環境や生態系に影響を与える懸念のある化合物は可能な限り使用しないことが望ましい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、環境や生態系に影響を及ぼすことの少ない特定の含フッ素界面活性剤を使用して含フッ素オレフィンの乳化重合を行ない、汎用の乳化剤を使用して得られる重合体と比べて粉体特性や成形品の機械的特性において遜色のない含フッ素重合体材料を与える含フッ素重合体ラテックスを製造する方法を提供することを目的とする。

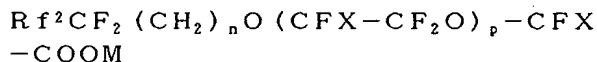
【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、式(I)：



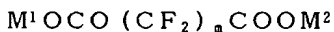
(式中、 $Rf^1$ は炭素数1-5のパーフルオロアルキル基；Xはフッ素原子、塩素原子、または炭素数1-4のパーフルオロアルキル基；pは0-5の整数；Mは水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子、またはアルカリ土類金属原子)で表される含フッ素界面活性剤(I)、

式(II)：



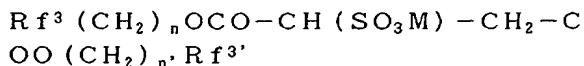
(式中、 $Rf^2$ はフッ素原子を1つ以上含みパーフルオロではない炭素数2または3のアルキル基；nは1-3の整数；Xはフッ素原子、塩素原子、または炭素数1-4のパーフルオロアルキル基；pは0-5の整数；Mは水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子、またはアルカリ土類金属原子)で表される含フッ素界面活性剤(II)、

式(III)：



(式中、mは2-4の整数； $M^1$ と $M^2$ は水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子、またはアルカリ土類金属原子で、同じでも異なってもよい)で表される含フッ素界面活性剤(III)、または

式(IV)：

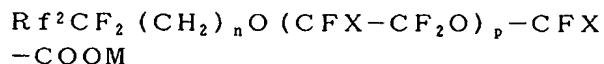


(式中、 $Rf^3$ と $Rf^{3'}$ はフッ素原子を1つ以上含む炭素数1-4のアルキル基で、同じでも異なってもよい；nと $n'$ は独立して1-3の整数；Mは水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子、またはアルカリ土類金属原子)で表される含フッ素界面活性剤(IV)の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを

【００２２】前記含フッ素界面活性剤（Ⅰ）の好ましい具体例としては、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ または $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ の１種または２種以上があげられ、特にフッ素系単量体を分散させる能力に優れる点から、 $\text{CF}_3\text{OCF}$

$(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 、 $CF_3CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ または $CF_3CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ が好ましい。

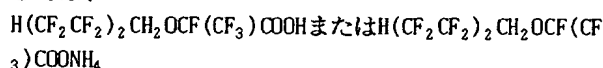
【0023】(II)式(II)：



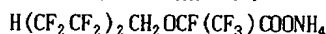
(式中、 $Rf^2$ はフッ素原子を1つ以上含みパーフルオロではない炭素数2または3のアルキル基； $n$ は1～3の整数； $X$ はフッ素原子、塩素原子、または炭素数1～4のパーフルオロアルキル基； $p$ は0～5の整数； $M$ は水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子、またはアルカリ土類金属原子)で表される含フッ素界面活性剤(II)。

【0024】この含フッ素界面活性剤(II)は、水素原子を含むフッ素系単量体を分散させる能力に優れているという点に特徴があり、特に式中 $Rf^2$ が水素原子を1個含むフルオロアルキル基で $n$ が1のときに、優れたビニリデンフルオライドまたはトリフルオロエチレンの分散性向上効果が発揮される。

【0025】前記含フッ素界面活性剤(II)の具体例としては、



などがあげられ、特に生成重合体から加熱処理により容易に除去できる点から、



が好ましい。

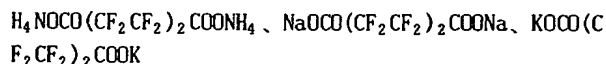
【0026】(III)式(III)：



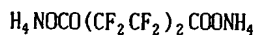
(式中、 $m$ は2～4の整数； $M^1$ と $M^2$ は水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子、またはアルカリ土類金属原子で、同じでも異なってもよい)で表される含フッ素界面活性剤(III)。

【0027】この含フッ素界面活性剤は、特に $M^1$ と $M^2$ の両方がアンモニウム基のとき、生成重合体から加熱処理により容易に除去できる。

【0028】前記含フッ素界面活性剤(III)の具体例としては、

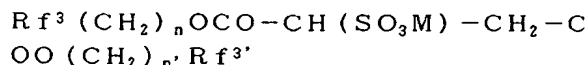


などがあげられ、特に生成重合体から加熱処理により容易に除去できる点から



が好ましい。

【0029】(IV)式(IV)：

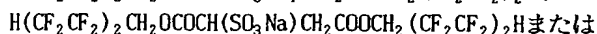


(式中、 $Rf^3$ と $Rf^{3'}$ はフッ素原子を1つ以上含む炭素数1～4のアルキル基で、同じでも異なってもよい； $n$ と $n'$ は独立して1～3の整数； $M$ は水素原子、ア

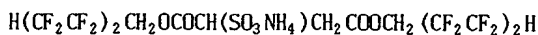
ンモニウム基、アルカリ金属原子、またはアルカリ土類金属原子)で表される含フッ素界面活性剤(IV)。

【0030】この含フッ素界面活性剤は、ミセルの安定性に特徴があり、特に式中 $Rf^3$ と $Rf^{3'}$ および $n$ と $n'$ が同じときにより優れたミセル安定性が発揮される。また、 $M$ がアンモニウム基のときに、生成重合体から加熱処理により容易に除去できる。

【0031】前記含フッ素界面活性剤(IV)の具体例としては、



などがあげられ、特に生成重合体から加熱処理により容易に除去できる点から、



が好ましい。

【0032】そのほか、この特定の含フッ素界面活性剤に加えて、要すれば、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウムなどを併用してもよい。

【0033】また hidrocarbon 系のアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の界面活性剤を併用してもよい。

【0034】hidrocarbon 系の界面活性剤の併用は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を始めとするパーフルオロポリマーの製造においては一般的でないものの事例がある。特公昭61-52842号公報、特公昭48-34837号公報などに、PTFEの乳化重合の際、パーフルオロカルボン酸塩と、炭化水素分散剤、たとえば、親水性基としてのエチレンオキシドや、疎水基としてのプロピレンオキシドを有した非イオン性界面活性剤のポリエチレングリコールオクタフルフェニルエーテルを水性媒体に対して、1～5ppm添加することにより、重合体の粒子径を小さくできるとの記載がある。

【0035】一方、フッ化ビニリデン等の水素原子を含むモノマーを成分の一つとして用いる場合には、hidrocarbon 系の界面活性剤を併用することが多い。例えばビニリデンフルオライド (VdF) 系重合体の水性分散液は、水に対して1質量%以下の前記フッ素系界面活性剤と微量のノニオン系非フッ素系界面活性剤との共存下に、VdF単量体またはVdFを含む単量体混合物を乳化重合させることにより、製造できる。

【0036】粒子径が200nm以下のVdF系重合体を含んで固形分濃度が30～50質量%である水性分散液を調製するためには、通常、多量のフッ素系界面活性剤の使用が必要となるが、ノニオン系非フッ素系界面活性剤を微量に添加することにより、フッ素系界面活性剤の使用量を1質量%以下と少量に抑えることができる。すなわちノニオン系非フッ素系界面活性剤の添加により、200nm以下の小さな粒子径を達成することができる。

【0037】ノニオン系非フッ素系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、グリセリンエステル類およびその誘導体などがあげられる。

【0038】より具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類のものとしてポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテルなどがあげられ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類のものとしてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどがあげられ、ポリオキシエチレンアルキルエステル類のものとしてモノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコールなどがあげられ、ソルビタンアルキルエステル類のものとしてモノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタンなどがあげられ、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類のものとしてモノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタンなどがあげられ、グリセリンエステル類のものとしてモノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、などがあげられる。また、これらの誘導体としては、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリ

オキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩などがあげられる。特に好ましいものはポリオキシエチレンアルキルエーテル類およびポリオキシエチレンアルキルエステル類であってHLB値が10～18のものであり、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル(E0; 5～20。E0はエチレンオキシドユニット数を示す)、モノステアリン酸ポリエチレングリコール(E0; 10～55)、モノオレイン酸ポリエチレングリコール(E0; 6～10)があげられる。

【0039】本発明においてノニオン系非フッ素系界面活性剤の使用量は水に対して0.001～0.1質量%、好ましくは0.01～0.05質量%である。0.1質量%より多いと、連鎖移動による重合速度の低下、反応停止などが起こり実用的でない。また0.001質量%未満では粒子径微小化の効果がほとんど見られない。

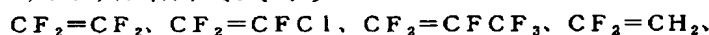
【0040】これらの特定の含フッ素界面活性剤は、単独で使用しても併用しても、さらには他の含フッ素界面活性剤および／または非フッ素系界面活性剤と併用してもよい。併用する場合の他の界面活性剤も環境および生態系に影響を及ぼさないものを選定すべきである。

【0041】本発明の製造方法で重合する単量体である含フッ素オレフィンとしては、前記式(1)または式(2)で示される単量体などがあげられ、これらのうちの1種または2種以上が重合に供される。

【0042】式(1)で示される単量体の具体例としては

【0043】

【化7】



【0044】などが好ましくあげられる。

【0045】特にパーハロオレフィン類、たとえばテトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)などのパーフルオロオレフィン類やクロロトリフルオロエチレン(CTFE)が好ましい。

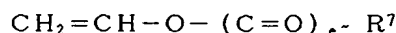
【0046】式(2)で示される単量体の具体例としては、たとえば $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}$

$\text{FCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ などを好ましくあげることができる。特に $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ で示されるビニリデンフルオリドが好ましい。

【0047】本発明においては、これらの含フッ素オレフィンを単独重合して、または含フッ素オレフィン同士を共重合して、さらには非フッ素系のエチレン性不飽和単量体と共重合することができる。



【0048】エチレン性不飽和非フッ素単量体としては、たとえばエチレン、プロピレン、イソブテンおよび式：

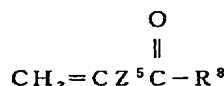


(式中、 $\text{R}^7$ は炭素数1～17の脂肪族基、炭素数3～17の脂環式基、炭素数1～20のフルオロアルキル基、 $e$ は0または1である)で示されるアルキルビニルエーテルまたはビニルエステルがあげられ、具体例としては、たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 $n$ -プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、 $n$ -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、酪酸ビニルエステル、ヒバリン酸ビニルエステル、パーサチック酸ビニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルエステルなどがあげられる。

【0049】さらに式：

【0050】

【化8】



【0051】(式中、 $\text{Z}^5$ はH、Cl、F、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3$ ； $\text{R}^8$ はH、Cl、F、炭素数1～17の脂肪族基、炭素数3～17の脂環式基または炭素数1～20のフルオロアルキル基)で表わされる化合物があげられ、具体例としては、イソブチルアクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル- $\alpha$ -フルオロアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロベンチル- $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 15-ノナコサフルオロペンタデシルアクリレート、オクチル- $\alpha$ -クロロアクリレート、オクタデシルアクリレートなどがあげられる。

【0052】また、式：



(式中、 $\text{Z}^6$ は塩素原子または炭素数1～8のアルコキシ基を示す)で示される化合物も使用でき、具体例としてはたとえばアリルクロライド、アリルメチルエーテル、アリルイソプロピルエーテル、アリルオクチルエーテルなどがあげられる。

【0053】またそのほかに、スチレンおよびスチレン誘導体、マレイン酸ジアルキルエステル類などもあげられる。

【0054】さらにまた、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、チオール基などのW O 95/33782号パンフレット記載の官能基を有する含フッ素または非フッ素単量体も共重合可能である。

【0055】本発明で得られる含フッ素重合体の好ましい構造は、含フッ素オレフィンとしてテトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)またはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)を主成分とするものとビニリデンフルオライド(VdF)を主成分とするものの2つに大別できる。

【0056】すなわち、その第1のグループは、TFE、HFPまたはCTFEを必須成分とし、さらに必要に応じて前記他の共重合可能な単量体を共重合してえられる含フッ素重合体である。

【0057】前記の重合体において他の共重合可能な単量体として特に好ましいものは、VdF、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ヘキサフルオロイソブテン、式：

【0058】

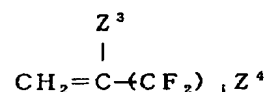
【化9】



【0059】(式中、 $\text{R}^9$ は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基； $j$ は0または1～5の整数)で示されるパーフルオロビニルエーテル類および式：

【0060】

【化10】



【0061】(式中、 $\text{Z}^3$ はHまたはF； $\text{Z}^4$ はHまたはF； $i$ は1～10の整数)で示される含フッ素オレフィンおよびエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどが好ましい。

【0062】TFE、HFPまたはCTFEを主成分とする含フッ素重合体のさらに詳しい具体例としては、TFEの単独重合体(PTFE)、CTFEの単独重合体(CTFE)、TFEとHFPとの共重合体(FEP)、TFEとパーフルオロビニルエーテル類(10モル%以下)との共重合体(PFA)、TFEまたはCTFEとエチレン、さらに必要に応じて共重合可能な含フッ素オレフィンとの共重合体(E(C)TFE)、HFPとエチレン、場合によってはTFEを共重合したエラストマー状の共重合体、TFEとプロピレンを共重合したエラストマー状の共重合体、TFEとパーフルオロビニルエーテル類(15モル%以上)を共重合したエラストマー状の共重合体などが好ましくあげられる。

【0063】そのなかでのPFA系共重合体としては、詳しくはTFE95～99.7モル%と式：

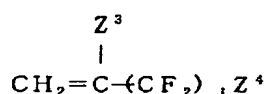


(式中、 $\text{Rf}^{10}$ は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基)で示されるパーフルオロビニルエーテル0.3～5.0モル%の共重合体が好ましい。

【0064】またE(C)TFE系共重合体としては、TFEまたはCTFE30～70モル%、エチレン30～70モル%、および必要に応じて使用する第3成分の含フッ素オレフィン0～15モル%の共重合体が好ましい。第3成分としての含フッ素オレフィンとしては、

【0065】

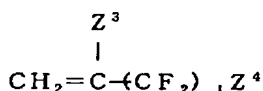
【化11】



【0066】(式中、 $\text{Z}^3$ はHまたはF； $\text{Z}^4$ はHまたはF； $i$ は1～10の整数)で示される含フッ素オレフィン、パーフルオロビニルエーテル類、HFP、ヘキサフルオロイソブチレンなどを用いることができ、とくに

【0067】

【化12】



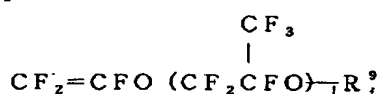
【0068】( $\text{Z}^3$ 、 $\text{Z}^4$ および $i$ は前記と同じ)、ヘキサフルオロイソブチレンなどが好ましい。

【0069】TFEを主成分とするエラストマー状の共重合体の1つは、TFEが40～70モル%およびプロピレン30～60モル%からなる共重合体である。また、これらの他に共重合可能な成分たとえば、VdF、HFP、CTFE、パーフルオロビニルエーテル類などを40モル%以下含むこともできる。

【0070】もう1つのエラストマー状重合体は、TFEとパーフルオロビニルエーテル類とからなる重合体であって、TFE40～85モル%、式：

【0071】

【化13】



【0072】(式中、 $\text{Rf}^9$ は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基； $j$ は0または1～5の整数)で示されるパーフルオロビニルエーテル類15～50モル%の重合体である。

【0073】本発明の製造方法で製造する好ましい含フッ素重合体の第2のグループは、VdFを主成分とする重合体である。

【0074】すなわち、VdFを必須成分とし、さらに必要に応じて他の単量体を共重合してえられる共重合体であって、VdFを40モル%以上含有する含フッ素重合体である。

【0075】このVdF系重合体において他の共重合可能な単量体としては、TFE、CTFE、HFP、ヘキサフルオロイソブテンおよびパーフルオロビニルエーテル類などが好ましい具体例である。

【0076】VdFを主成分とする含フッ素重合体の具体例として、VdFの単独重合体(PVdF)、VdFとTFEとの共重合体、VdFとHFPとの共重合体、VdFとTFEとHFPとの共重合体、VdFとTFEとCTFEとの共重合体、VdFとTFEと $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ との共重合体などが好ましくあげられる。

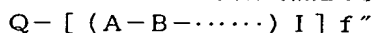
【0077】また、VdFを主成分とするこれらの含フッ素重合体は、共重合するほかの単量体成分の有無、種類や組成比を種々選択することにより樹脂状またはエラストマー状の重合体とすることができる。

【0078】そのなかでも好ましい樹脂状のVdF系重合体の具体例としては、VdF/TFE(50～99/1～50モル%比)共重合体、VdF/TFE/HFP(45～99/0～45/1～10モル%比)共重合体、VdF/TFE/CTFE(50～99/0～30/1～20モル%比)共重合体、VdF/TFE/HFP(45～99/0～45/1～15モル%比)などがあげられる。

【0079】また、VdF系共重合体でエラストマー状となる組成範囲の具体例として、VdFが40～85モル%、TFEが0～30モル%、HFPが15～50モル%の共重合体が好ましくあげられる。

【0080】さらに含フッ素重合体の具体例として、特公昭61-49327号公報に記載されているような含フッ素セグメント化ポリマーも含まれる。

【0081】この含フッ素セグメント化ポリマーとは、基本的に、炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基ならびに該ヨウ素原子と該残基間に介在する少なくとも2種のポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである)を必須構成成分としてなる。換言すれば、本発明の含フッ素セグメント化ポリマーは、基本的に、少なくとも2種のポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである)からなる連鎖と、その両端に存在する炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基を必須構成成分としてなるものである。すなわち、含フッ素セグメント化ポリマーの典型的構造は次式：



【式中、Qはアイオダイド化合物からヨウ素原子を除いた残基、A、B、……はそれぞれポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも一つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである)、Iは前記アイオダイド化合物

物から遊離したヨウ素原子、 $f''$  はQの結合手の数を表わす]で表わすことができる。

【0082】本発明で得られる含フッ素重合体の分子量は、重合体の種類、用途、使用方法により、好適な範囲が異なりとくに限定されないが、たとえば成形用途では、一般的には、含フッ素重合体自身の機械的強度の点からあまり低いのは好ましくなく、通常数平均分子量として2000以上、とくに5000以上程度が好ましい。また、成形性の点からあまり高いのは好ましくなく通常100000以下、とくに75000以下程度が好ましい。

【0083】さらにまた、含フッ素重合体の具体例のなかで前記のTFEを主成分とする樹脂状の共重合体、たとえばPFA、FEP、ETFEのような溶融加工が可能な含フッ素重合体の場合、そのメルトフロー値は含フッ素重合体の種類によっては定められた測定温度（たとえばPFA、FEPでは372℃、ETFEでは300℃）、荷重（たとえば7kg）において $0.01 \times 10^{-2} \sim 50 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ 、好ましくは $0.05 \times 10^{-2} \sim 25 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ 、とくに好ましくは $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ である。

【0084】また、TFEまたはHFPを主成分とするエラストマー状の重合体、VdFの単独重合体およびVdF、TFE、HFPまたはCTFEの1種以上からなる樹脂状またはエラストマー状の重合体などのようなDMFやTHFなどの溶剤に可溶な含フッ素重合体の場合、たとえばGPCによるポリスチレン換算の分子量測定値で、数平均分子量が2000～1000000、好ましくは5000～750000、とくに好ましくは10000～500000のものである。

【0085】また、TFEの単独重合体（PTFE）の場合、オリゴマー状のものから通称低分子量PTFEと呼ばれている分子量2000～100万程度のもの、さらに溶融加工できないような高分子量体を含む。高分子量PTFEの場合の分子量は特定できないがおおよそ100万～1000万、最大2000万程度のものまで製造できる。

【0086】本発明の含フッ素重合体ラテックスは、乳化重合法で製造する。以下、まず、含フッ素重合体全般に関する重合条件や添加剤などについて説明し、ついで代表的な含フッ素重合体ごとにそれぞれに好適な界面活性剤、重合条件、添加剤などについて説明する。

【0087】乳化重合で使用される開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸類；過酸化水素、有機過酸化物（ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシビバレートなど）；あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウ

ム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸などの還元剤との組合わせからなるレドックス開始剤；さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤；またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの二塩基酸過酸化物；アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩などがあげられる。また、水溶性または油溶性のアゾ化合物も同様に使用できる。

【0088】本発明の特徴は、乳化重合時の界面活性剤（乳化剤）として前記式(I)～(IV)の含フッ素界面活性剤を使用する点にある。使用量は重合溶媒（水性媒体）に対し、合計添加量で0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%程度である。

【0089】さらに必要に応じて、公知の連鎖移動剤、pH緩衝剤、pH調整剤などを使用することもできる。

【0090】連鎖移動剤としては、たとえばイソペンタン、マロン酸ジエチル、酢酸エチル、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、tert-ブタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル、フルオロカーボンヨウ化物（たとえば $\text{CF}_2\text{I}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{I}$ 、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ など）などを用いることができる。

【0091】本発明の乳化重合条件は、目的とする含フッ素重合体の種類や組成、重合開始剤などによって適宜選択され、通常反応温度は-20℃～150℃、好ましくは5～100℃、重合圧力は10MPaG以下、好ましくは7MPaG以下である。

【0092】また本発明の含フッ素重合体ラテックスの製造において各成分（特に単量体、開始剤、連鎖移動剤の各成分）についての重合槽への仕込み方法に、特に制限はなく、使用される各種成分の全量を重合の最初から仕込む方法、または成分の一部または全部を連続的または分割的に逐次重合槽に仕込む方法によって行なってもよい。

【0093】本発明の製造方法で得られる含フッ素重合体ラテックスは、数平均粒子径が約0.01～1μm、好ましくは0.05～0.7μmの含フッ素重合体粒子を約10～40重量%、好ましくは20～40重量%の濃度で含むラテックス（水性乳濁液）であり、粒子の分散乳化状態は安定したものである。

【0094】かくして得られる含フッ素ラテックスは凝析または凝集に供して回収し乾燥して粉末にすることができる。凝析または凝集は、従来公知の方法をそのまま採用できる。たとえば、ラテックスに攪拌下に凝析剤（凝集剤）を添加して凝析（凝集）させる方法、ラテックスを凍結・解凍することにより凝析させる方法（凍結凝析法）、ラテックスを機械的に高速攪拌することのみにより凝析させる方法（機械凝析法）、細いノズルからラテックスを噴出させると同時に水を蒸発させる方法（スプレー凝析法）などが好ましく採用される。要すれ

ば、凝集助剤を添加してもよい。乾燥は室温で放置してもよいし、250℃までの加熱状態で乾燥させてもよい。

【0095】本発明で得られる含フッ素ラテックスはさらに、濃縮するか、または分散安定化処理して得られる含フッ素重合体水性分散液、いわゆるディスパージョンに調製することもできる。

【0096】濃縮方法としては公知の方法が採用され、用途（たとえば水性分散型塗料、電極用結着剤、電極用撈水剤など）に応じて、濃度40～60重量%に濃縮される。濃縮によりディスパージョンの安定性が損なわれることがあるが、その場合はさらに分散安定剤を添加してもよい。そうした分散安定剤としては、本発明で使用する前記界面活性剤や、その他の各種の界面活性剤を添加してもよい。好ましい分散安定剤としてはポリオキシアルキルエーテルなどの非イオン性界面活性剤、特にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（たとえばローム&ハース社製のトライトンX-100（商品名））、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（日本油脂（株）製のディスパノールTOC（商品名））、ポリオキシエチレンプロピルトリデシルエーテルなどのポリオキシエチレンエーテル類があげられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0097】また、用途によっては濃縮せずに分散安定化処理して、ポットライフの長い含フッ素重合体水性分散液に調製することもできる。使用する分散安定剤は前記と同じものがあげられる。

【0098】本発明で得られる含フッ素ラテックスはさらに、VdF系共重合体を種として、エチレン性不飽和単量体をシード重合することができる。該エチレン性不飽和単量体としては、たとえば官能基をもつ単量体とビニル化合物があげられる。

【0099】前記官能基をもつ単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸；アクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチルなどのメタクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドなどのアミド化合物；アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどの水酸基含有単量体；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有単量体； $\gamma$ -トリメトキシシランメタクリレート、 $\gamma$ -トリエトキシシランメタクリレートなどのシラノール基含有単量体；アクロレインなどのアルデヒド基含有単量体などがあげられ、前記ビニル化合物としては、たとえばスチレン、アクリロニトリルなどがあげられるが、VdF系共

重合体との相溶性の点からアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルが好ましい。その具体例としては、特開平7-90153号公報に開示されている。

【0100】前記VdF系シード重合体は、前記種部分としてのVdF系共重合体100質量部の存在下に、エチレン性不飽和単量体が20～100質量部重合したものである。

【0101】本発明のVdF系シード重合体の水性分散液は、顔料、増粘剤、分散剤、消泡剤、凍結防止剤、成膜助剤などの添加剤を配合することにより、またはさらに他の高分子化合物を複合してコーティング用水性塗料として用いることができる。

【0102】つぎに代表的な含フッ素重合体別に説明するが、上記の全般的な説明において記載した条件や添加剤と同様な場合は、説明を省略することもある。

【0103】(A) PTFE

(i) 好適な界面活性剤

好適な界面活性剤としては、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ などがあげられる。

【0104】また、特開昭57-135号公報、特公昭56-54016号公報、特開平11-246607号公報に記載されているように、使用量は臨界ミセル濃度（CMC）以下で使用する方が適していることが記載されている。理由は、CMC以上ではアスペクト比の大きい針状粒子が得られるため（特公昭48-34836号公報、特開昭63-81104号公報）である。

【0105】また、重合中の粒子の安定性を確保するため、アスペクト比が大きくなりすぎない程度に上記界面活性剤を途中追加することが有効であることも記載されている。

【0106】(ii) 好適な重合条件

重合開始剤として、水溶性の過硫酸塩（例えば過硫酸アンモニウム）や、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の水溶性有機過酸化物を単独で、またはこれらの混合物の形で使用される。添加方法は、目的の物性のPTFEを得るために、初期に一括に仕込むことや、途中に追加仕込みすることも可能である。

【0107】重合温度に関しては、通常10～90℃の範囲で重合は行われるが、一般的には、過硫酸塩の分解温度特性から、65～90℃で行われる。また、特開昭59-109534号公報に記載されているように、レドックス系にすることにより、室温25℃以下の温度での重合例も知られている。また、特開昭52-112686号公報に記載されているように、重合温度を途中で変更することにより、重合物の結晶化度合いを制御すること

も知られている。

【0108】重合圧力は、生産性を無視すれば、0.1～0.2MPaGでの重合も可能であるが、通常は0.3～0.4MPaの範囲で重合が行われる。

【0109】(iii)好適な添加剤

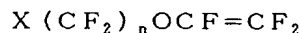
重合途中の添加剤としては、特開昭57-135号公報には、重合の途中段階で芳香族アミン類や芳香族ヒドロキシ化合物などを重合媒体である水に対し、0.7～20ppm程度添加することにより、最終粒子の比重が粒子芯部の比重より小さい粒子構造を有し、かつ径が100～500nmであるコロイド状のPTFE粒子を得られることが記載されている。これにより、最終物の比重が小さい、分子量の高いポリマー粉末が得られる。これらは、ペースト押出し性、機械強度などが優れているため、延伸多孔膜、チューブ、ロッド、フィルムなどの成形品物性が良好な製品が得られる。

【0110】(B) 変性PTFE

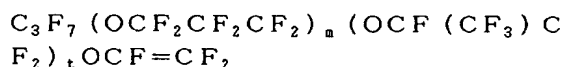
次に、変性PTFEファインパウダーの製造であるが、未変性のPTFEファインパウダーと同様に、乳化重合法により製造される。

【0111】(i)変性剤と変性量

変性モノマーには、特公平4-3765号公報に記載のように、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$  (HFP)、 $\text{ClCF}=\text{CF}_2$  (CTFE)、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$  など、および一般式：



(式中、XはH、FまたはCl、nは1～6の整数)、または



(式中、mは0～2の整数、tは0～2の整数)で示されるフルオロアルキルビニルエーテル化合物、例えば、パーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)、パーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)があげられる。その他、フッ化ビニリデン、フッ化ビニルや、炭化水素系では、エチレン、プロピレン、メチルビニルエーテル、酢酸ビニルなどがあげられる。

【0112】これら、変性モノマーは単独もしくは混合物の形で使用されるのが一般的である。

【0113】また、変性モノマーの添加時期も、初期一括添加、途中追加、連続添加など、目的に応じて、自由に添加時期を選択できる。これにより、重合体粒子の変性部位を目的に応じて制御することが可能となる。例えば、表面部もしくは中心部を変性する、または、粒子中心部から表面部へ、もしくは表面部から中心部へ傾斜的に変性することなども可能である。

【0114】また、重合後のPTFEポリマー中における変性モノマー含有量は、用途に応じて重合槽内への変性モノマー仕込み量を変更することにより、制御が可能となる。通常は、重合後ポリマー中の変性モノマー含量は、

0.001～20モル％程度の範囲であることが知られている。

【0115】(ii)好適な界面活性剤

好適な界面活性剤としては、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ などがあげられる。

【0116】使用量は、水性媒体に対し、0.01～1質量％、好ましくは0.02～0.5質量％である。

【0117】(iii)好適な重合条件

重合開始剤として、水溶性の過硫酸塩(例えば過硫酸アンモニウム)や、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の水溶性有機過酸化物を単独で、またはこれらの混合物の形で使用される。添加方法は、目的の物性のPTFEを得るために、初期に一括に仕込むことや、途中に追加仕込みすることも可能である。

【0118】重合温度に関しては、通常10～90℃の範囲で重合は行われるが、一般的には、過硫酸塩の分解温度特性から、65～90℃で行われる。また、特開昭59-109534のように、レドックス系にすることにより、室温25℃以下の温度での重合例も知られている。また、特開昭52-112686のように、重合温度を途中で変更することにより、重合物の結晶化度合いを制御することも知られている。

【0119】重合圧力は、生産性を無視すれば、0.1～0.2MPaGでの重合も可能であるが、通常は0.3～0.4MPaの範囲で重合が行われる。

【0120】(iv)好適な添加剤

重合途中の添加剤としては、特開昭57-135には、重合の途中段階で芳香族アミン類や芳香族ヒドロキシ化合物などを重合媒体である水に対し、0.7～20ppm程度添加することにより、最終粒子の比重が粒子芯部の比重より小さい粒子構造を有し、かつ径が100～500nmであるコロイド状のPTFE粒子を得られることが記載されている。これにより、最終物の比重が小さい、分子量の高いポリマー粉末が得られる。これらは、ペースト押出し性、機械強度などが優れているため、延伸多孔膜、チューブ、ロッド、フィルムなどの成形品物性が良好な製品が得られる。

【0121】(C) FEP

(i)単量体組成

組成としては、TFE 60～95質量％、HFP 5～40質量％のものが用いられる。好ましくはTFE 85～90質量％、HFP 10～15質量％のものが用いられる。またこれらに第3成分として、パーフルオロビニルエーテル類を全体に対し0.5～2質量％用いて変性させたものを用いることもでき

る。

【0122】(ii) 好適な界面活性剤

好適な界面活性剤としては、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ などがあげられる。

【0123】(iii) 好適な重合条件

重合温度は60～100℃が、重合圧力は0.7～4.5MPaGが好ましい。

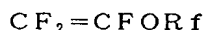
【0124】(iv) 好適な添加剤

連鎖移動剤としては、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチルなどが好ましく、pH緩衝剤としては、炭酸アンモニウム、磷酸水素二ナトリウムなどが好ましい。

【0125】(D) PFA

(i) 単量体組成

組成としては、TFE 95～99.7mol%、パーフルオロビニルエーテル0.3～5.0mol%のものが用いられる。好ましくはTFE 98～99.5mol%、パーフルオロビニルエーテル0.5～2.0mol%のものが用いられる。パーフルオロビニルエーテルとしては式：



(式中Rfは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基)で示されるパーフルオロアルキルビニルエーテルが好ましい。

【0126】(ii) 好適な界面活性剤

好適な界面活性剤としては、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ などがあげられる。

【0127】(iii) 好適な重合条件

重合温度は60～100℃が、重合圧力は0.7～2.5MPaGが好ましい。

【0128】(iv) 好適な添加剤

連鎖移動剤としては、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル、メタン、エタンなどが好ましく、pH緩衝剤としては、炭酸アンモニウム、磷酸水素二ナトリウムなどが好ましい。

【0129】(E) ETFE

(i) 単量体組成

仕込み組成としては、TFE/エチレンmol比50/50～99/1と

し、これに対して変性モノマーを0～20mol%用いる。好ましくはTFE/エチレンmol比70/30～98/2とし、これに対して変性モノマーを4～10mol%用いる。変性モノマーとしては、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン( $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ )あるいは2-トリフルオロメチル-3,3-トリフルオロプロペン( $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ )を用いるのが好ましい。

【0130】(ii) 好適な界面活性剤

好適な界面活性剤としては、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ などがあげられる。

【0131】(iii) 好適な重合条件

重合温度は20～100℃が、重合圧力は0.5～0.8MPaGが好ましい。

【0132】(iv) 好適な添加剤

連鎖移動剤としては、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチルなどが好ましく用いられる。

【0133】(F) PVdF

(i) 好適な界面活性剤

好適な界面活性剤としては、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ などがあげられる。

【0134】(ii) 好適な重合条件

乳化重合で使用する開始剤としては、熱分解やその他の化学反応によってラジカルが生成する化合物を使用する。具体的には、過硫酸塩類、過酸化水素、有機過酸化物、アゾ化合物が好適である。過硫酸塩類としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムを例示できるが、中でも、過硫酸アンモニウムが水への溶解度が大きい点からより好ましい。有機過酸化物としては、W001/00696パンフレット記載のものを例示できるが、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシビバレート、ジ-t-ブチルパーオキシサイドがより好ましい。アゾ化合物としては、W001/00696パンフレット記載のものを例示できる。

【0135】また、過硫酸塩類、過酸化水素、有機過酸化物と還元剤とを組み合わせ、酸化還元反応を利用することで、ラジカルを効率的に生成させて開始種として

利用することも可能である。この場合、還元剤としては、亜硫酸水素ナトリウムなどの亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムなどのヒドロキシメタンスルフィン酸塩を例示できるが、これらに加えて、第一鉄塩を共存させる場合もある。鉄塩を添加する場合には、さらに、エチレンジアミン四酢酸 ( E D T A ) またはその塩を加えても良い。

【 0 1 3 6 】 開始剤の添加濃度は、得たいポリマーの分子量や、重合反応速度によって適宜決定されるが、モノマー全量に対して、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%に設定する。

【 0 1 3 7 】 ( i i i ) 好適な添加剤

さらに必要に応じて、公知の連鎖移動剤、乳化安定剤などを添加する場合もある。連鎖移動剤としては、炭化水素、エステル、エーテル、アルコール、ケトン、塩素化合物、カーボネートを採用することが出来る。中でも、アセトン、イソプロピルアルコールが好ましい。

【 0 1 3 8 】 乳化安定剤としては、パラフィンワックスなどが好ましく用いられる。

【 0 1 3 9 】 本発明の乳化重合条件は、得られるポリマーの物性、重合速度制御の観点から適宜選択されるが、通常反応温度-20℃～200℃、好ましくは、5～150℃、重合圧力は、0.5～10MPa、好ましくは、1～7MPaであることが好ましい。

【 0 1 4 0 】 ( i v ) 特徴的条件および効果

本発明の含フッ素重合体ラテックスの製造において、各成分についての重合槽の仕込み方法に、特に制限は無く、使用される各成分の全量を重合の初期から仕込む方法、または成分の一部または全部を連続的または分割的に逐次重合槽に仕込む方法によって行われる。

【 0 1 4 1 】 また、W000/01741に開示されているように、一旦ラテックス粒子を、高い乳化剤濃度で合成してから、希釈してさらに重合を行うことで、通常の乳化重合に比べて、最終的な乳化重合速度を速くできる方法があるが、勿論、本発明の乳化重合方法にそのような手法を採用することは可能である。

【 0 1 4 2 】 ( G ) 熱可塑性エラストマー

( i ) 単量体組成

VdFとHFPを主体とする場合と、HFPとエチレンを主体とする場合がある。

【 0 1 4 3 】 前者の場合、VdF単量体とHFP単量体に加え、TFE、TrFE、CTFE、などの他のフッ素系単量体を用いることもある。好ましい共重合体としては例えばVdF/HFP、VdF/TFE/HFP、VdF/CTFE/HFP、VdF/TFE/CTFE/HFP、などがあげられる。

【 0 1 4 4 】 後者の場合、HFPとエチレン ( E ) に加え、TFE、CTFE、VdFなどの他のフッ素系単量体を用いることもある。好ましい重合体としては例えばHFP/E、HFP/E/TFE、HFP/E/CTFE、HFP/E/VdFなどがあげられる。

【 0 1 4 5 】 ( i i ) 好適な界面活性剤

好適な界面活性剤としては、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ などがあげられる。

【 0 1 4 6 】 ( i i i ) 好適な重合条件

乳化重合で使用される開始剤としては、熱分解やその他の化学反応によってラジカルが生成する化合物を使用する。具体的には、過硫酸塩類、過酸化水素、有機過酸化物、アゾ化合物が好適である。過硫酸塩類としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムを例示できるが、中でも、過硫酸アンモニウムが水への溶解度が大きい点からより好ましい。有機過酸化物としては、W001/00696パンフレット記載のものを例示できるが、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシビバレート、ジ-t-ブチルパーオキサイドがより好ましい。アゾ化合物としては、W001/00696パンフレット記載のものを例示できる。

【 0 1 4 7 】 また、過硫酸塩類、過酸化水素、有機過酸化物と還元剤とを組み合わせ、酸化還元反応を利用することで、ラジカルを効率的に生成させて開始種として利用することも可能である。この場合、還元剤としては、亜硫酸水素ナトリウムなどの亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムなどのヒドロキシメタンスルフィン酸塩を例示できるが、これらに加えて、第一鉄塩を共存させる場合もある。鉄塩を添加する場合には、さらに、エチレンジアミン四酢酸 ( E D T A ) またはその塩を加えても良い。

【 0 1 4 8 】 開始剤の添加濃度は、得たいポリマーの分子量や、重合反応速度によって適宜決定されるが、モノマー全量に対して、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%に設定する。

【 0 1 4 9 】 ( i v ) 好適な添加剤

さらに必要に応じて、公知の連鎖移動剤、pH調整剤などを添加する場合もある。連鎖移動剤としては、炭化水素、エステル、エーテル、アルコール、塩素化合物、ヨウ素化合物を採用することが出来る。中でも、イソペンタン、マロン酸ジエチル、酢酸エチルは、反応速度が落ちにくいという観点から好ましく、 $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2)_6\text{I}$ 、 $\text{ICH}_2\text{I}$ などのジヨウ素化合物は、ポリマー末端のヨウ素化が可能で、反応性ポリマーとして使用できる観点から好ましい。

【 0 1 5 0 】 pH調整剤としては、リン酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが好ましく用いられる。

【0151】本発明の乳化重合条件は、得られるポリマーの物性、重合速度制御の観点から適宜選択されるが、通常反応温度-20℃～120℃、好ましくは、5～100℃、重合圧力は、0.5～10MPa、好ましくは、1～7MPaであることが好ましい。

【0152】(v)特徴的條件および効果

本発明の含フッ素重合体ラテックスの製造において、各成分についての重合槽の仕込み方法に、特に制限はなく、使用される各成分の全量を重合の初期から仕込む方法、または成分の一部または全部を連続的または分割的に逐次重合槽に仕込む方法によって行なわれる。

【0153】また、W000/01741号パンフレットに開示されているように、一旦ラテックス粒子を、高い乳化剤濃度で合成してから、希釈してさらに重合を行うことで、通常の乳化重合に比べて、最終的な乳化重合速度を速くできる方法があるが、勿論、本発明の乳化重合方法にそのような手法を採用することは可能である。

【0154】(H) パーフフルオロセグメント化エラストマー

(i) 単量体組成

TFE/HFP/CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>の仕込みモル比を、生成重合体中の組成が50～90/0.1～5.0/10～50になるように設定する。加えて架橋点導入のために、CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I (n=0～2)を加えることもある。

【0155】(ii) 好適な界面活性剤

好適な界面活性剤としては、CF<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、H<sub>4</sub>NOCO(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>、H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH(SO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H、H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH(SO<sub>3</sub>Na)CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Hなどがあげられる。

【0156】(iii) 好適な重合条件

温度が0～100℃、圧力が0～1.0MPaG、の条件で重合することが好ましい。

【0157】(iv) 好適な添加剤

重合の開始種として、パーフルオロアルキレンジアイオダイド、好ましくは1,1,2,2-テトラフルオロ-1,2-ジヨードブタン、を用いる。分子量調整のために、他の有機過ハロゲン化合物を用いることもできる。

【0158】pH調整剤としては、リン酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが好ましく用いられる。

【0159】(I) シード重合

(i) 単量体組成

本発明におけるVdF共重合体としては、VdF単独または、VdF単量体とTFE、TrFE、CTFE、HFPなどの他のフッ素系単量体の少なくとも1種との共重合体、あるいはVdFとさらには他のフッ素系単量体と共重合可能な不飽和結合を

有する単量体との共重合体などがあげられる。好ましい共重合体としては、例えばVdF/TFE、VdF/TFE/HFP、VdF/TFE/CTFE、VdF/TFE/TrFE、VdF/CTFE、VdF/HFP、VdF/TFE/HFP/CTFE、VdF/TFE/パーフルオロブテン酸、VdF/TFE/マレイン酸などがあげられる。この共重合体のVdF単位含量は、好ましくは30モル%以上、より好ましくは70モル%以上である。

【0160】(ii) 好適な界面活性剤

好適な界面活性剤としては、CF<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、H<sub>4</sub>NOCO(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>、H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH(SO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H、H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH(SO<sub>3</sub>Na)CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Hなどがあげられる。

【0161】(iii) 好適な重合条件

本発明のVdF系重合体の水性分散液の調製において、重合温度は20～120℃、好ましくは30～85℃の温度である。重合温度が20℃より低いと概して生成ラテックスの安定性が低くなり、重合温度が120℃より高いと連鎖移動による重合速度の失速が起こる傾向がある。重合は、重合体の種類によるが、通常、10MPaG以下の加圧下に1～100時間加熱されて行なわれる。

【0162】(iv) 特徴的條件および効果

本発明のVdF系重合体の水性分散液は、本発明のフッ素系界面活性剤を使用する事により、汎用の乳化剤を使用して得られる重合体と特性において遜色のない含フッ素重合体材料をえることができる。また、微量のノニオン系非フッ素系界面活性剤を併用すれば、フッ素系界面活性剤の使用量を減らしても前記水性分散液を容易に得ることもできる。

【0163】さらにまた本発明のVdF系共重合体粒子の存在下に、エチレン性不飽和単量体をシード重合させることにより、VdF系シード重合体水性分散液を得ることができ、平均粒子径が100～310nmと小さく、固形分濃度が30～60%と高い該分散液を製造する方法を提供し得る。

【0164】

【実施例】つぎに本発明を合成例および実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0165】合成例1

2リットルのオートクレーブに、フッ化セシウム34g(0.22mol)とテトラグリム204gを仕込み、-25℃に冷却して、攪拌しながらフッ化トリフルオロアセチル(CF<sub>3</sub>COF)222g(1.91mol)を加え、続けてヘキサフルオロプロペン1,2-オキシド(HFPD)963g(5.80mol)を19時間かけて加えて反応させた(反応温度-35～+4℃)後、室温にした。

【0166】5リットルのフッ素樹脂容器に純水3.6kg



をとり、氷冷しながら生成物の上澄み646gと58質量%硫酸192g(1.14mol)を滴下した。滴下終了後、下層のパーフルオロカルボン酸の混合物を分離して、5質量%硫酸2リットルずつで2回洗った。収量569.3g。

【0167】この混合物522.3gを精留して、パーフルオロ(3,6-ジオキサ-2,5-ジメチルオクタン)酸( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ )111.6g(0.250mol)とパーフルオロ(3,6,9-トリオキサ-2,5,8-トリメチルウンデカン)酸( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ )69.7g(0.114mol)を得た。

【0168】パーフルオロ(3,6-ジオキサ-2,5-ジメチルオクタン)酸の $^{19}\text{F}$ -NMR(neat) :

-80.0(t, 1F,  $\text{CF}_2$  (-CF)の一方)、-82.5(m, 3F,  $\text{CF}_3$  (-CFCF<sub>2</sub>)), -84.8(s, 3F,  $\text{CF}_3$  (-CF<sub>2</sub>O)), -87.2(dd, 1F,  $\text{CF}_2$  (-CF)の他方)、-87.8(2s, 2F,  $\text{CF}_2$  (-CF<sub>3</sub>)), -89.4(s, 3F,  $\text{CF}_3$  (-CFCO)), -134.7(dd, 1F, CF-(CO)), -147.1(quin, 1F, CF(-CF<sub>2</sub>)) ppm from  $\text{CFCl}_3$

$^1\text{H}$ -NMR(neat) :  $\delta$  11.8(s)。

【0169】パーフルオロ(3,6,9-トリオキサ-2,5,8-トリメチルウンデカン)酸の $^{19}\text{F}$ -NMR(neat) :

-79~83(m, 2F,  $2 \times \text{CF}_2$  (-CF)の一方)、-82.4(m, 6F,  $2 \times \text{CF}_3$  (-CFCF<sub>2</sub>)), -84.8(s, 3F,  $\text{CF}_3$  (-CF<sub>2</sub>O)), -86~89(m, 2F,  $2 \times \text{CF}_2$  (-CF)の他方)、-87.9(s, 2F,  $\text{CF}_2$  (-CF<sub>3</sub>)), -89.5(s, 3F,  $\text{CF}_3$  (-CFCO)), -134.7(m, 1F, CF-(CO)), -147.0(m, 2F,  $2 \times \text{CF}$  (-CF<sub>2</sub>)) ppm from  $\text{CFCl}_3$

$^1\text{H}$ -NMR(neat) :  $\delta$  12.0(s)。

【0170】このパーフルオロ(3,6-ジオキサ-2,5-ジメチルオクタン)酸85.2g(0.191mol)を、5.9質量%アンモニア水70g(0.243mol)に滴下し、滴下終了後水を留去して、その残分を乾燥することにより、パーフルオロ(3,6-ジオキサ-2,5-ジメチルオクタン)酸アンモニウム( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ )を得た。収量85.4g(0.184mol)。収率96.6%。

【0171】このアンモニウム塩の水溶液の表面張力を測定したところ、10質量%濃度で17.1mN/m、1質量%濃度で19.9mN/m、0.1質量%濃度で41.9mN/m、0.01質量%濃度で59.3mN/m、0.001質量%濃度で58.3mN/m、したがって限界ミセル濃度は1.5質量%(0.032mol/l)であった。このアンモニウム塩のTG/DTA測定における融点は89℃、10%分解温度は155℃、50%分解温度は185℃、99%分解温度は205℃であった。

【0172】また、パーフルオロ(3,6,9-トリオキサ-2,5,8-トリメチルウンデカン)酸50.2g(0.082mol)を、4.7質量%アンモニア水60g(0.16mol)に滴下し、滴下終了後水を蒸発させた後、残分を乾燥することにより、パーフルオロ(3,6,9-トリオキサ-2,5,8-トリメチルウンデカン)酸アンモニウム( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ )を得た。収量37.9g(0.060mol)。収率73%。

【0173】このアンモニウム塩の水溶液の表面張力を

測定したところ、1質量%濃度で14.9mN/m、0.1質量%濃度で17.0mN/m、0.01質量%濃度で27.8mN/m、0.001質量%濃度で35.6mN/m、したがって限界ミセル濃度は0.10質量%(0.0016mol/l)であった。このアンモニウム塩のTG/DTA測定における融点は86℃、10%分解温度は160℃、50%分解温度は190℃、99%分解温度は210℃であった。

【0174】合成例2

2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール( $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ )106.7g(0.460mol)と水酸化ナトリウム9.2g(0.23mol)を0.2リットルのオートクレーブに仕込み、それにヘキサフルオロプロペン-1,2-オキシド(HFPD)45.0g(0.271mol)を加えて、80℃で2時間加熱した。内容物を200mlの水にあけて、エーテル抽出を3回(50, 30, 20ml)して、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後蒸留でエーテルと未反応の2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノールを留出させた。残分にエーテル40mlと10%塩酸40mlと水20mlを加えて振り、エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エーテルを留去して残分を精留した。主留を分析したところ、3-オキサ-2,5,5,6,6,7,7,8,8-ノナフルオロ-2-トリフルオロメチルオクタン酸( $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ )11.7g(0.0311mol)を得た。

【0175】これに28%アンモニア水2.0g(0.033mol)と水10gを加え、水を留去して3-オキサ-2,5,5,6,6,7,7,8,8-ノナフルオロ-2-トリフルオロメチルオクタン酸アンモニウム( $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ )を9.6g(0.024mol)を得た。

【0176】合成例3

パーフルオロアジピン酸150g(0.517mol)に28%アンモニア水63g(1.04mol)と水100gを加え、水を蒸留で除くことにより、パーフルオロアジピン酸二アンモニウム162g(0.50mol)を得た。収率97%。

【0177】このアンモニウム塩の水溶液の表面張力を測定したところ、10質量%濃度で47.8mN/m、1質量%濃度で69.6mN/m、0.1質量%濃度で70.8mN/m、0.01質量%濃度で67.6mN/m、0.001質量%濃度で66.5mN/m、したがって限界ミセル濃度は測定されなかった。このアンモニウム塩のTG/DTA測定における融点は147℃、10%分解温度は260℃、50%分解温度は280℃であった。

【0178】合成例4

2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール116g(0.50mol)と無水マレイン酸23.5g(0.24mol)とp-トルエンスルホン酸1水和物9.5g(0.05mol)をトルエン1リットル中で煮沸還流し、遊離する水を共沸で除くようにした。21時間後加熱をやめ、70℃で水洗いした。トルエン層を減圧下分留することにより、マレイン酸ビス(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンチル)を103g(0.19mol)を得た。 $^1\text{H}$ -NMR( $\text{THF}-d_6$ ) :  $\delta$  4.74(t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.13(t, 2H,  $\text{HCF}_2$ ), 6.41(s, 2H,  $\text{CH=}$ )。

【0179】マレイン酸ビス(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンチル)50.0g(0.092mol)を500mlの1,4-ジオキサンに溶かし、亜硫酸水素ナトリウム10.0g(0.096mol)を200mlの水に溶かした溶液を加え、3日間煮沸還流した。生成した沈殿をガラスフィルターで濾別し、50℃の1,4-ジオキサンで洗い、その後少量の水とテトラヒドロフランで洗って乾燥して、コハク酸ビス(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンチル)-2-スルホン酸ナトリウムを52.5g(0.081mol)得た。<sup>1</sup>H-NMR(acetone-d<sub>6</sub>) : δ3.30(d, 2H, CH<sub>2</sub>CO), 4.53(t, 2H, CHCO), 4.80(t, 4H, CH<sub>2</sub>O), 7.72(t, 2H, HCF<sub>2</sub>)。

【0180】実施例1 (PTFEファインパウダーラテックスの重合実施例)

6リットル内容量のステンレススチール製のアンカー攪拌翼付きオートクレーブに、脱イオン水3リットル、パラフィンワックスを120g(融点56℃)、及び式： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ の界面活性剤を3.0g仕込み、開始剤として過硫酸アンモニウム(APS)を水に対して10ppmの濃度になるように入れた。オートクレーブ内を充分窒素置換した後、TFEモノマーで2回置換後、TFEモノマーで0.8MPaなるまで圧入し、攪拌を250rpmに保ちながら、70℃まで加熱して重合を開始した。重合の進行に伴って重合系内の圧力が低下するのでTFEを追加圧入して重合圧力を0.78MPaに保った。重合開始後、ポリマー重合得量が10.5質量%の時点で、ハイドロキノンを水に対し、2ppm添加して、そのまま重合を続けた。ポリマー得量が24.5質量%に達した時点で、TFEを放出して重合を停止し、本発明のPTFEラテックスを得た。

【0181】このラテックス中のPTFE粒子(1次粒子)の数平均粒子径は300nmであった。

【0182】得られたPTFEラテックスを固形分濃度12~13質量%に水で希釈した後、機械的に攪拌して凝集し、回収後、130℃にて18時間乾燥して本発明のPTFEファインパウダーを得た(標準比重:2.17)。

【0183】このPTFEファインパウダーを成形助剤(出光石油化学(株)製のIP1620(商品名))と

混合してペースト化し、ペースト押出成形に供した。ペースト押出はつぎの条件で行なった。

押出機:(株)島津製作所製のオートグラフ。

リダクション比(R/R):100

【0184】得られた押出し成形物を380℃で5分間加熱焼成して成形品とし、このものの引張強度を調べたところ、37MPaであった。

【0185】なお、各物性の測定法はつぎのとおりである。

標準比重:ASTM D1457-69に準じて水没法により測定する。測定試料は、金型(25mmφ)に含フッ素重合体粉末12gを充填し、20MPaの荷重を掛け2分間保持することにより作製する。

含フッ素重合体ラテックスの一次粒子径:乳化重合後の含フッ素重合体(PTFE)粒子ラテックスを固形分濃度0.15質量%に水で希釈し、この希釈した水性分散液の単位長さに対する550nmの投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真から定方向径を測定して決定した数基準長さ平均粒子径とをプロットして作成した検量線を用い、各試料について測定した上記透過率(550nm)の値から一次粒子径を決定する。

成形品の引張強度:JIS K 5400にしたがって測定する。

【0186】結果は表1に記載する。

【0187】実施例2

実施例1の界面活性剤を式： $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ に変えて、仕込み量及び重合処方と同様に行ない、PTFEラテックスを得た。

【0188】実施例3

実施例1の界面活性剤を式： $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ に変えて、仕込み量及び重合処方と同様に行ない、PTFEラテックスを得た。

【0189】実施例4

実施例1の界面活性剤を式： $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ に変えて、仕込み量及び重合処方は同様に行ない、PTFEラテックスを得た。

【0190】

【表1】

表1: PTFEファインパウダーラテックスの重合実施例

	界面活性剤	温度 [℃]	一次粒子径 [nm]	ポリマー 比重	成形体の 引張り強度 [MPa]
実施例1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	70	300	2.17	37
実施例2	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	70	295	2.18	36
実施例3	$\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$	70	315	2.185	35.5
実施例4	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	70	308	2.178	35.8

【0191】実施例5(変性PTFEファインパウダーラテックスの重合)

6リットル内容量のステンレススチール製のアンカー攪拌翼付きオートクレーブに脱イオン水3リットル、パラフィンワックス 100g(融点56℃)、及び式： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ の界面活性剤を3.0g仕込み、攪拌を280rpmに保ちながら、オートクレーブ内を窒素で3回、TFEモノマー置換を2回置換した後、TFEモノマーで0.68MPaまで昇圧した。

【0192】次に、パーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)を0.3g、続いて20ccの水に11.25mgの過硫酸アンモニウム(APS)を溶かした水溶液、及び360mgのジコハク酸パーオキサイド(DSP)を溶かした水溶液をTFEモノマーで圧入し、オートクレーブ内圧を0.78MPaにする。反応は加速的に進行するが、反応温度は70℃、攪拌速度は280rpm一定に保つようにする。TFEモノマーは内圧を0.78MPaに保つように連続的に加速する。

【0193】開始剤を添加してから反応で消費されたTFEモノマーが1300gに達した時点で、TFEモノマーの供給と攪拌を停止する。直ちに内圧を0.18MPaになるまでオートクレーブ内のガスを放出し、次いで予め用意した1.5モル%のCTFEを含むCTFEとTFEの混合モノマーのラインに切り替え、連続供給する。すなわち、混合モノマーを内圧0.78MPa、攪拌を280rpmに維持して引き続き反応を行う。

【0194】混合モノマーの消費量が130gに達した時点で、混合モノマーの供給と攪拌を停止し、ただちにオートクレーブ内が常圧になるまでモノマーを放出し、内容物を取り出し、反応を終了する。

【0195】混合モノマーによる反応中(すなわち粒子の殻部の反応期)、オートクレーブ内の混合ガスをガスクロマトグラフィーにより分析したところ、約0.9~1.1モル%であった。この反応における粒子の芯対殻生成物のTFE消費量対混合モノマーの消費量を計算すると、1300:130すなわち91:9となる。

【0196】最終ラテックスの一部を蒸発乾固して固形分をポリマー濃度測定すると、32質量%であった。ラテックスの平均粒子径は、230nmであった。

【0197】得られたラテックスを実施例1と同様に凝

析乾燥し、比重を測定したところ、2.178であった。なお、ポリマー中のPPVE及び、CTFE含有量を測定すると、0.02質量%と0.09質量%であった。CTFE含有量は、赤外吸収スペクトルバンドの957 $\text{cm}^{-1}$ の吸光度に対する2360 $\text{cm}^{-1}$ の吸光度の比に0.56を乗じた値、PPVE含有量は995 $\text{cm}^{-1}$ と2360 $\text{cm}^{-1}$ の吸光度の比に0.95を乗じた値を、ポリマー中の含有量と定めた。

【0198】なお、各物性の測定法は実施例1記載の方法と同じである。

標準比重:ASTM D1457-69に準じて水没法により測定する。測定試料は、金型(25mmφ)に含フッ素重合体粉末12gを充填し、20MPaの荷重を掛け2分間保持することにより作製する。

含フッ素重合体ラテックスの一次粒子径:乳化重合後の含フッ素重合体(PTFE)粒子ラテックスを固形分濃度0.15質量%に水で希釈し、この希釈した水性分散液の単位長さに対する550nmの投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真から定方向径を測定して決定した数基準長さ平均粒子径とをプロットして作成した検量線を用い、各試料について測定した上記透過率(550nm)の値から一次粒子径を決定する。

成形品の引張強度:JIS K 5400にしたがって測定する。

【0199】実施例6

実施例5の界面活性剤を式： $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ に変えて、DSPの仕込み量を180mgに、APSを12.3mgに、重合温度を85℃に変更した以外は、実施例5と同様にして重合を行なった。

【0200】実施例7

実施例5の界面活性剤を式： $\text{H}_4\text{NCOO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ に変えた以外は、実施例5と同様にして重合を行なった。

【0201】実施例8

実施例5の界面活性剤を式： $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OOCCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ に変えて、DSPの仕込み量を180mgに、APSを12.3mgに、重合温度を85℃に変更した以外は、実施例5と同様にして重合を行なった。

【0202】

【表2】

表2：変性PTFEファインパウダーラテックスの重合実施例

	界面活性剤	温度 [℃]	DSP [mg]	APS [mg]	一次粒子径 [nm]	ポリマー 比重	成形体の 引張り強度 [MPa]
実施例5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	70	360	11.25	210	2.178	39
実施例6	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	85	180	12.3	225	2.18	38
実施例7	$\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_7\text{COONH}_4$	70	360	11.25	300	2.19	36.5
実施例8	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_7\text{H}$	85	180	12.3	280	2.182	3.7

【0203】実施例9（PTFE及び変性PTFE濃縮ディスパーションの調製）

実施例1で得られたPTFE分散液（ポリマー濃度：24質量％）に、非イオン性界面活性剤  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ （ $n=8.5$ 、曇点49℃）（日本油脂製：商品名 ディスパーノールTOC）を10％（対ポリマー固形分質量）添加し、更に分散液のpHを約3から約10まで上げるのに充分な量のアンモニア水を添加する。得られた分散液を穏やかに数分間攪拌し、55℃にて加熱して24時間静置する。生じた透明な上澄み層を除去して得られた濃縮分散液の固形分濃度は分散液の質量を基準にして65質量％あり、そのディスパノールTOC含有量は3.4％であった。この分散液の試料1リットルにディスパノールTOCを更に約2.6％添加し、固形分約60％、界面活性剤含有量を約6％とした。

【0204】実施例10

実施例2で得られたPTFE分散液（ポリマー濃度：24質量％）に、非イオン性界面活性剤  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ （ $n=9.5$ 、曇点58.8℃）を10

％（対ポリマー固形分質量）添加し、更に分散液のpHを約3から約10まで上げるのに充分な量のアンモニア水を添加する。得られた分散液を穏やかに数分間攪拌し、70℃にて加熱して24時間静置する。生じた透明な上澄み層を除去して得られた濃縮分散液の固形分濃度は分散液の質量を基準にして66質量％あり、そのディスパノールTOC含有量は3.5％であった。この分散液の試料1リットルにディスパノールTOCを更に約2.5％添加し、固形分約60％、界面活性剤含有量を約6％とした。

【0205】実施例11～16

実施例3～8で得られたPTFE分散液を用いて、実施例10と同様の処方で濃縮を行ない、表3のような濃縮液を得た。

【0206】実施例9及び10と同様に、ポリマーの固形分濃度が約60％、界面活性剤含有量を約6％となるよう調製した。

【0207】

【表3】

表3：PTFE及び変性PTFE濃縮ディスパーション作製実施例

実施例	元のPTFE分散液	界面活性剤	濃縮温度 [℃]	濃縮後の ポリマー 濃度 [質量％]	濃縮後のノニオン性 界面活性剤濃度 [質量％ 対ポリマー 固形分質量]
実施例9	実施例1で作製	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ( $n=8.5$ 、曇点49℃)	55	65	3.4
実施例10	実施例2で作製	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ( $n=9.5$ 、曇点58.8℃)	70	66	3.5
実施例11	実施例3で作製	同上	70	67	3.3
実施例12	実施例4で作製	同上	70	65	3.5
実施例13	実施例5で作製	同上	70	70	3.1
実施例14	実施例6で作製	同上	70	71	2.9
実施例15	実施例7で作製	同上	70	69	3.1
実施例16	実施例8で作製	同上	70	68	3.2

【0208】実施例17（非フィブリル形成性PTFE重合体微粒子の製造）

6リットル内容量のステンレススチール製のアンカー攪

拌翼付きオートクレーブに脱イオン水3リットル、パラフィンワックス120g（融点56℃）、及び式： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ の界面活性剤を9.0

g仕込んだ。オートクレーブ内を充分窒素置換した後、TFEモノマーで2回置換後、TFEモノマーで1.0 MPaになるまで圧入し、攪拌を250rpmに保ちながら、70℃まで加熱した。連鎖移動剤としては、常圧で130ccのエタンを、モノマーとして15gのパーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)、及び重合開始剤である過硫酸アンモニウム(APS)300mgを溶かした40cc水溶液を系内に仕込み、反応を開始した。反応中は、重合の進行に伴って重合系内の圧力が低下するのでTFEを追加圧入して重合圧力を1.0(±0.05)MPaに保った。重合開始後、TFEモノマー消費量が530gに達した時点で、TFE供給と攪拌を停止し、かつ槽の内圧を常圧まで放出し、反応を終了した。ポリマー固形分濃度は15%であった。このラテックス中のPTFE粒子(1次粒子)の数平均粒子径は85nmであった。

【0209】得られたPTFEラテックスを、炭酸アンモニウムを添加、凝集回収した後、130℃にて16時間乾燥して粉末状とした。ペースト押し出しを行なったと

ころ、押し出し物は不連続であり、明かにフィブリル化による強度、伸びが無かった。

【0210】このラテックスを使用して、非イオン界面活性剤として、トライトンX-100(ローム&ハース社製)をPTFE固形分に対し6%相当添加し、アンモニア水でpHを9に調整した後、減圧下で水分を蒸発させてポリマー固形分が60%になるよう濃縮することにより、電池用撈水剤に使用可能な濃縮PTFEディスパージョンが作製できた。粒子径は濃縮前の85nmであった。

#### 【0211】実施例18～20

実施例17の界面活性剤を表4記載の界面活性剤に変えて、仕込み量及び重合処方は同様に行ない、PTFEラテックスを得た。なお、実施例18～20についても、実施例17と同様にポリマー固形分濃度60%まで濃縮できることを確認した。実施例17～20の実験結果を表4にまとめて記載した。

#### 【0212】

#### 【表4】

表4：非フィブリル形成性PTFE重合体微粒子の製造実施例

	界面活性剤	温度[℃]	一次粒子径[nm]
実施例17	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	70	85
実施例18	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	70	100
実施例19	$\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$	70	120
実施例20	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	70	91

#### 【0213】実施例21(FEPの乳化重合)

3リットル内容量のステンレススチール製の攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水1500g、界面活性剤として $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ を7500ppm、pH緩衝剤として炭酸アンモニウムを1000ppm仕込んだ。オートクレーブを充分窒素置換した後、600rpmで攪拌し80℃まで加熱した。続いてHFPガス、TFEガスを圧入し、槽内圧力0.8MPaGで気層部組成をTFE/HFP=25/75mol%とした。開始剤として過硫酸アンモニウム(APS)を500ppmの濃度となるように仕込んだところ、重合反応が開始し圧力の低下が見られた。重合反応中は、TFE/HFP=91/9mol%の混合ガスを追加圧入して槽内圧力0.8MPaGを保った。また開始剤の分解減少により反応速度が低下してくるので、反応開始後3時間毎にAPSを200ppm添加し重合速度を一定化させた。重合開始20時間後に攪拌を停止して重合を停止し、槽内TFE/HFPガスを放出し室温まで冷却した。

【0214】得られた本発明のFEPラテックスの固形分濃度は20.5質量%で、一次粒子の数平均粒子径は180nmであった。またこのラテックスを硝酸を用いて凝析して得られた白色ポリマーを分析したところ、HFP12.3質量%のFEPであり、372℃・5kg荷重でのメルトフロー値は0.0056ml/secであった。

#### 【0215】実施例22(FEPの乳化重合)

界面活性剤として $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ を用いた他は実施例21と同じ操作を行って、FEPの乳化重合を行なった。

【0216】得られた本発明のFEPラテックスの固形分濃度は19.5質量%で、一次粒子の数平均粒子径は190nmであった。またこのラテックスを硝酸を用いて凝析して得られた白色ポリマーを分析したところ、HFP12.1質量%のFEPであり、372℃・5kg荷重でのメルトフロー値は0.0062ml/secであった。

#### 【0217】実施例23(FEPの乳化重合)

界面活性剤として $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ を用いた他は実施例21と同じ操作を行って、FEPの乳化重合を行なった。

【0218】得られた本発明のFEPラテックスの固形分濃度は18.8質量%で、一次粒子の数平均粒子径は210nmであった。またこのラテックスを硝酸を用いて凝析して得られた白色ポリマーを分析したところ、HFP11.7質量%のFEPであり、372℃・5kg荷重でのメルトフロー値は0.0047ml/secであった。

#### 【0219】実施例24(FEPの乳化重合)

界面活性剤として $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2$

( $\text{CF}_2\text{CF}_2$ )<sub>2</sub>Hを用いた他は実施例21と同じ操作を行って、FEPの乳化重合を行なった。

【0220】得られた本発明のFEPラテックスの固形分濃度は18.3質量%で、一次粒子の数平均粒子径は205nmであった。またこのラテックスを硝酸を用いて凝析して得られた白色ポリマーを分析したところ、HFPP11.5質量%

のFEPであり、372°C・5kg荷重でのメルトフロー値は0.0051ml/secであった。

【0221】実施例21～24の実験結果を表5にまとめて記載した。

【0222】

【表5】

表 5

	乳 化 剤	ラテックス		凝析ポリマー	
		固形分濃度 (質量%)	一次平均 粒子径 (nm)	HFPP含有率 (質量%)	メルトフロー値 372°C、5 kg荷重 (ml/sec)
実施例21	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	20.5	180	12.3	0.0056
実施例22	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	19.5	190	12.1	0.0062
実施例23	$\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$	18.8	210	11.7	0.0047
実施例24	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	18.3	205	11.5	0.0051

【0223】実施例25 (PFAの乳化重合)

6リットル内容量のステンレススチール製の攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水3000g、界面活性剤として $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ を5000ppm仕込んだ。オートクレーブを充分窒素置換した後真空中で連鎖移動剤としてエタン20ml (25°C大気圧下)を仕込んでおき、300rpmで攪拌し70°Cまで加熱した。続いてパーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE) 45gを添加し、さらにTFEガスを圧入し、槽内圧力を0.8MPaGとした。開始剤として過硫酸アンモニウム (APS) を20ppmの濃度となるように仕込んだところ、重合反応が開始し圧力の低下が見られた。重合反応中はTFEガスを追加圧入して、槽内圧力0.8MPaGを保った。重合開始5時間後に攪拌を停止して重合を停止し、槽内TFEガスを放出し室温まで冷却した。

【0224】得られた本発明のPFAラテックスの固形分濃度は11.0質量%で、一次粒子の数平均粒子径は131nmであった。またこのラテックスを硝酸を用いて凝析して得られた白色ポリマーを分析したところ、PPVE6.5質量%のPFAであり、372°C・5kg荷重でのメルトフロー値は0.019ml/secであった。

【0225】実施例26 (PFAの乳化重合)

界面活性剤として $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ を用いた他は実施例25と同じ操作を行って、PFAの乳化重合を行なった。

【0226】得られた本発明のPFAラテックスの固形分濃度は12.0質量%で、一次粒子の数平均粒子径は129nmであった。またこのラテックスを硝酸を用いて凝析して

得られた白色ポリマーを分析したところ、PPVE5.8質量%のPFAであり、372°C・5kg荷重でのメルトフロー値は0.022ml/secであった。

【0227】実施例27 (PFAの乳化重合)

界面活性剤として $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ を用いた他は実施例25と同じ操作を行って、PFAの乳化重合を行なった。

【0228】得られた本発明のPFAラテックスの固形分濃度は11.5質量%で、一次粒子の数平均粒子径は135nmであった。またこのラテックスを硝酸を用いて凝析して得られた白色ポリマーを分析したところ、PPVE5.7質量%のPFAであり、372°C・5kg荷重でのメルトフロー値は0.017ml/secであった。

【0229】実施例28 (PFAの乳化重合)

界面活性剤として $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ を用いた他は実施例25と同じ操作を行って、PFAの乳化重合を行なった。

【0230】得られた本発明のPFAラテックスの固形分濃度は11.5質量%で、一次粒子の数平均粒子径は125nmであった。またこのラテックスを硝酸を用いて凝析して得られた白色ポリマーを分析したところ、PPVE5.6質量%のPFAであり、372°C・5kg荷重でのメルトフロー値は0.025ml/secであった。

【0231】実施例25～28の実験結果を表6にまとめて記載した。

【0232】

【表6】

表 6

		ラテックス		凝析ポリマー	
		固形分濃度 (質量%)	一次平均 粒子径 (nm)	PPVE含有率 (質量%)	メルトフロー値 372℃、5 kg荷重 (ml/sec)
実施例25	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	11.0	131	6.5	0.019
実施例26	$\text{H}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	12.0	129	5.8	0.022
実施例27	$\text{H}_2\text{NOCO}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$	11.5	135	5.7	0.017
実施例28	$\text{H}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{H}$	11.5	125	5.6	0.025

## 【0233】実施例29 (PVdFの乳化重合)

100mlの内容積のステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水45ml、乳化剤0.25gを仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態でVdF4.8gを仕込んだ。オートクレーブを70℃の恒温水槽振とう機に入れ、圧力が一定(2.8MPaG)になるまで振とうした。圧力が一定になったらAPS1.0質量%水溶液を5.0gプランジャーポンプにて仕込み反応を開始した。反応は70℃で2.5時間行なった。

【0234】反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、乳化液を得た。また、平均重合速度は32.2g/hr/リットル水であった。乳化液の一部をとって、Honeywell社製のMicrotrac UPA粒径測定装置にて、平均粒子径を測定し、その値から粒子数を算出した。

【0235】実施例30～33 (PVdFの乳化重合)

乳化剤を各種類に変更した以外は、実施例29と同様に反応させることで、それぞれ乳化液を得た。その結果を表7にまとめた。

## 【0236】比較例1

乳化剤をF(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COONH<sub>4</sub>に変更した以外は、実施例29と同様に反応させることで、乳化液を得た。その結果を表7にまとめた。

## 【0237】

## 【表7】

表7: PVdFの乳化重合の実施例と比較例

	乳化剤種	乳化剤仕込量 (g)	乳化剤濃度 (mol/L-水)	重合速度 (g/L-水/hr)	粒子径 (nm)	粒子数 ( $\times 10^{12}$ 個/ml-水)
実施例29	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	0.30	0.012	47.2	90	194
実施例30	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	0.26	0.012	35.3	180	17.6
実施例31	$\text{H}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	0.23	0.012	25.8	253	4.50
実施例32	$\text{H}_2\text{NOCO}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$	0.18	0.012	19.2	305	1.88
実施例33	$\text{H}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{H}$	0.36	0.012	20.6	105	49.8
比較例1	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COONH <sub>4</sub>	0.25	0.012	32.2	110	69.6

## 【0238】実施例34 (VdF/HFP共重合)

100mlの内容積のステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水45ml、乳化剤2.6gを仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態でVdF/HFP混合ガス(40/60モル比)を4.9gを仕込んだ。オートクレーブを80℃の恒温水槽振とう機に入れ、圧力が一定(1.31MPaG)になるまで振とうした。圧力が一定になったらAPS0.5質量%水溶液を5.0gプランジャーポンプにて仕込み反応を開始した。反応は80℃で0.5時間行なった。

【0239】反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、大粒径化されたラテックスを得た。また、平均重合速度は104.4g/hr/リットル水であった。

【0240】生成したラテックス粒子の粒子径が小さいために、直接測定することが出来ない場合、粒子をさら

に重合させて粒子径を大きくしてから測定した。以下にその手順を説明する。

【0241】生成したラテックスの一部をとって、イオン交換水で10～100倍に希釈したものを100ml内容積のオートクレーブに仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態でVdF2.6gを仕込んだ。

【0242】オートクレーブを80℃の恒温水槽振とう機に入れ、圧力が一定(2.40MPaG)になるまで振とうした。圧力が一定になったらAPS1.0質量%水溶液をプランジャーポンプにて5.0g仕込み反応を開始した。反応は80℃で0.5時間行なった。

【0243】反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、大粒径化されたラテックスを得た。これの一部をとって、Honeywell社製のMicrotrac UPA 粒径測定装置に

て平均粒子径を測定し、その値から粒子数を算出した。

【0244】実施例35～38 (VdF/HFP共重合)

乳化剤を各種類に変更した以外は、実施例34と同様に反応させることでラテックスを得た。その結果を表8にまとめた。

【0245】比較例2

乳化剤を $F(CF_2)_7COONH_4$ に変更した以外は、実施例34と同様に反応させることで、それぞれラテックスを得た。その結果を表8にまとめた。

【0246】

【表8】

表8：P(VdF/HFP)の乳化重合の実施例と比較例

	乳化剂種	乳化剂仕込量 (g)	乳化剂濃度 (mol/L-水)	重合速度 (g/L-水/hr)	粒子径 (nm)	粒子数 (個/ml-水)
实施例34	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	2.6	0.1	104.4	9.9	$5.7 \times 10^{15}$
实施例35	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	2.3	0.1	80.9	18.0	$7.5 \times 10^{15}$
实施例36	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	2.0	0.1	60.0	30.0	$1.2 \times 10^{15}$
实施例37	$\text{H}_2\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$	1.6	0.1	42.9	143.2	$7.9 \times 10^{12}$
实施例38	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	3.2	0.1	30.9	10.1	$1.6 \times 10^{16}$
比較例 2	$\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$	2.2	0.1	74.0	11.9	$2.4 \times 10^{16}$

【0247】実施例39（パーフルオロエラストマーの重合（強制乳化））

5リットルのPFA製ビーカーに、純水を2540g、式： $\text{CF}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ の乳化剤を114g、 $\text{CF}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}=\text{CF}_2$ で示されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）を2284g、 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ を22.7g、pH調整剤（炭酸アンモニウム）を12.7g、1,4-ジオードパーフルオロブタンを3.5g入れ、乳化機（ヤマト化学（株）製のULTRA-DISPERSER MODEL LK-41）を用いて、60秒間混合し、体積平均粒子径 $2.2\mu\text{m}$ に乳化させた予備乳化液を得た。予備乳化時の体積平均粒子径は日機装（株）製のマイクロトラック粒度分布計HRA9320-X100を用いて測定した。

【0248】得られた予備乳化液を、直ちに、強制乳化機（マイクロフルーイディクス インターナショナルコーポレーション（Microfluidics International Corporation）社製のMicro-fluidizer Model M-210E/H）を用い、乳化圧力1000kgf/cm<sup>2</sup>Gで乳化し、乳化液を得た。

【0249】ここで、乳化液中の水不溶性液体粒子の体積平均粒子径を日機装（株）製のマイクロトラックUPA150粒度分布計MODEL No. 9340を用いて測定したところ、体積平均粒子径は181nmであった。また、体積平均粒子径と乳化液中に含まれるPAVEの量とから計算できる水1ml当たりの粒子数は $1.65 \times 10^{14}$ 個であり、乳化液中の水不溶性液体粒子 $10^5$ 個あたりの乳化剤量は $2.73 \times 10^{-8}$ mgであった。乳化液中のpHは8.9であった。

【0250】内容積6000mlのステンレススチール製の耐圧反応槽に得られた乳化液4350gと亜硫酸アンモニウム（水和物）6.6gを入れ、内部空間を窒素ガスで充分置換したのち、攪拌下、15℃にして真空引きし、含フッ素モノマー（TFE）のガスで4.7kgf/cm<sup>2</sup>Gまで加圧した。重合

開始剤 (APS) の0.88質量%水溶液5.4mlを圧入すると、直ちに重合反応が始まって圧力降下が起こった。3.0kgf/cm<sup>2</sup>Gまで圧力が降下したとき、3.0kgf/cm<sup>2</sup>Gの圧力を維持すべくTFEガスを59g追加仕込みした。追加仕込みを終えると圧力降下が起こり、2.0kgf/cm<sup>2</sup>Gまで圧力降下したところで2.0kgf/cm<sup>2</sup>Gの圧力を維持すべくTFEガスを95g追加仕込みした。この追加仕込みを終えると圧力降下が起こり、1.0kgf/cm<sup>2</sup>Gまで圧力降下したところで1.0kgf/cm<sup>2</sup>Gの圧力を維持すべくTFEガスをさらに98g追加仕込みした。この追加仕込みを終えた時点で放圧し、重合を停止させた。なお、重合中には3時間ごとにAPSの0.88質量%水溶液を5.4mlずつ圧入した。この結果として4849gの含フッ素ポリマーの水性分散液を得た。

【0251】重合時間は17時間7分であった。また、得られた水性分散液の固形分濃度は23.2質量%で、pHは8.3であり、含フッ素ポリマー粒子の体積平均粒子径は191nm、水1ml当たりの粒子数は $1.62 \times 10^{14}$ 個であった。含フッ素ポリマーはエラストマーであり、その組成（モル%比）はTFE/PAVE=77.5/22.5であった。

【0252】实施例40

実施例 39 の界面活性剤を式： $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$  の化合物に変更し、その他の条件は同様に行ない、含フッ素エラストマーを得た。

【0253】实施例41

実施例 39 の界面活性剤を式： $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$  の化合物に変更し、その他の条件は同様に行ない、含フッ素エラストマーを得た。

【0254】实施例42

実施例 39 の界面活性剤を式： $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$  の化合物に変更し、その他の条件は同様に行ない、含フッ素エラストマーを得た。



【0255】実施例39～42の実験結果は表9のとおりである。

【0256】

【表9】

表9：パーフルオロエラストマーの重合実施例

	界面活性剤	重合時間 時間：分	固形分濃度 (質量%)	粒子数 (個/ml水)	TFE/PAVE (モル%)
実施例39	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	17：07	23.2	$1.62 \times 10^{14}$	77.5/22.5
実施例40	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	20：13	22.8	$1.43 \times 10^{14}$	78.1/21.9
実施例41	$\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$	25：20	23.5	$1.35 \times 10^{14}$	77.8/22.2
実施例42	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	18：11	22.9	$1.64 \times 10^{14}$	79.0/21.0

【0257】実施例43（含フッ素ブロックポリマーの重合）

(1)含フッ素ポリマーの合成

着火源を持たない内容積6リッターのSUS316製オートクレーブに、純水2リッターおよび式： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ の乳化剤20g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩0.18gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換した後、600rpmで攪拌しながら、50℃に昇温し、TFEおよびPMVEをモル比24/76で内圧が12.0kgf/cm<sup>2</sup>Gになるようにそれぞれ圧入した。次いで、過硫酸アンモニウム(APS)の186mg/ml水溶液2mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0258】重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、11.0kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した時点で、ジヨウ素化合物I( $\text{CF}_2$ )<sub>4</sub>I 4.0gを圧入し、次いでTFEを自圧にて20.0g、PMVE22.0gをプランジャーポンプにて圧入し、昇温降圧を繰り返した。

【0259】重合反応の開始から8.4時間後、TFEおよびPMVEの合計仕込量が860gになった時点でオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度30.0質量%の水性乳濁液を得た。

【0260】この水性乳濁液をビーカーに入れ、ドライアイス/メタノール中で凍結させ凝析を行ない、解凍後、凝析物を水洗、真空乾燥してゴム状重合体862gを得た。この重合体のムーニー粘度ML1+10(100℃)は60であった。

【0261】<sup>19</sup>F-NMR分析の結果、この重合体のポリマー組成はTFE61.7モル%/PMVE38.3モル%であり、元素分析から得られたヨウ素含有率は0.18質量%であった。示差走査熱量計(DSC)により測定したT<sub>g</sub>(中央値)は-3℃であった。

【0262】(2)含フッ素ブロックポリマーの合成

上記(1)と同様の操作でディスパージョンを調製した後、槽内を純窒素ガスで十分に置換後、TFEで槽圧を0.1MPaG(1kgf/cm<sup>2</sup>G)まで上昇し、APS 0.4質量%水溶液10mlを圧入した。直ちに重合反応が始まって圧力降下が起るので、0.0MPaG(0kgf/cm<sup>2</sup>G)まで低下したとき、TFEで0.1MPaG(1kgf/cm<sup>2</sup>G)まで再加圧し、TFEの追加仕込量が合計で25gとなり重合開始圧力である0.1MPaG(1kgf/cm<sup>2</sup>G)となった時点で、降温、放圧して重合を停止した。重合時間は2時間30分であった。

【0263】生成したディスパージョンの固形分濃度は30.6質量%で、凝析、水洗、乾燥して得られた含フッ素ブロックポリマーのムーニー粘度は、ML1+10(100℃)=80であり、得量は891gであった。PTFEセグメントの含有量は2.8質量%に相当する。

【0264】実施例44

実施例43の界面活性剤を式： $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ の化合物に変更し、その他の条件は同様に行ない、含フッ素ブロックポリマーを得た。

【0265】実施例45

実施例43の界面活性剤を式： $\text{H}_4\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ の化合物に変更し、その他の条件は同様に行ない、含フッ素ブロックポリマーを得た。

【0266】実施例46

実施例43の界面活性剤を式： $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ の化合物に変更し、その他の条件は同様に行ない、含フッ素ブロックポリマーを得た。

【0267】実施例43～46の実験結果は表10のとおりである。

【0268】

【表10】

表10：含フッ素ブロックポリマーの実施例

	乳化剤	含フッ素ポリマー		含フッ素ブロックポリマー	
		TFE/PMVE (モル%)	重合時間 (hr)	ML1+10 (100℃)	PTFEセグメント (質量%)
実施例43	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	61.7/38.3	8.4	80	2.8
実施例44	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	62.1/37.9	7.5	72	2.4
実施例45	$\text{H}_2\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$	61.2/38.8	9.2	94	3.8
実施例46	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	62.2/37.8	10.0	75	2.5

## 【0269】実施例47（塗料のシード作製）

内容量1リットルの攪拌機付き耐圧反応容器に、脱イオン水500ミリリットル、および表11に示すフッ素系乳化剤（番号1）5.0gを仕込み、窒素ガスの圧入、脱気を繰り返して、溶存空気を除去したのち、VdF(74mol%)とTFE(14mol%)とCTFE(12mol%)の混合モノマーを、60℃で該容器の内圧が1.5MPaGになるまで圧入した。次に、過硫酸アンモニウム0.2gを仕込み、前記容器の内圧が1.5MPaGで一定となるように前記混合モノマーを連続して供給し、20時間重合を行なったのち、該容器内を常温、常圧に戻し重合を終了し、本発明のVdF系共重合体の水性分散液を得、次の試験を行なった。

## 【0270】試験は次のように行なった。

固形分濃度：前記水性分散液を真空乾燥機中、150℃で1時間乾燥し、乾燥後の質量を乾燥前の水性分散液の質量に対する百分率で表した。

平均粒子径：レーザー光散乱粒径測定装置（大塚電子（株）製、商品名ELS-3000）を用いて測定した。

沈降安定性：前記水性分散液を25℃で60日間静置したの

ち、次のように評価した。

目視により分散状態に変化がないときを○とし、粒子が沈降して相分離が生じるが、振とうにより再分散が可能なきを△とし、さらに粒子が沈降して相分離が生じ、振とうしても再分散できないときを×とした。

## 【0271】結果を表12に示す。

## 【0272】実施例48～50

実施例47において、表12に示す重合条件を採用したこと以外は実施例47と同様の方法により、本発明のVdF系共重合体水性分散液を得、実施例47と同様の試験を行なった。結果を表12に示す。

## 【0273】比較例3

実施例47において、表12に示す重合条件を採用したこと以外は実施例47と同様の方法により、VdF系共重合体水性分散液を得、実施例47と同様の試験を行なった。結果を表12に示す。

## 【0274】

## 【表11】

表 11

乳化剤番号	乳化剤の構造式
1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$
2	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$
3	$\text{H}_2\text{NOCO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$
4	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$
5	$\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{COONH}_4(\text{APFO})$

## 【0275】

## 【表12】

表 12

		実施例				比較例
		47	48	49	50	3
重合条件	VdF (mol%)	74	74	74	74	74
	TFE (mol%)	14	14	14	14	14
	CTFE (mol%)	12	12	12	12	12
	乳化剤番号	1	2	3	4	5
	水に対する添加量 (質量%)	1	1	1	1	1
	重合圧力 (MPaG)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	重合時間 (hr)	20	22	21	21	23
試験	固形分濃度 (質量%)	45.0	44.3	40.2	42.1	44.9
	平均粒子径 (nm)	101	143	280	162	136
	沈降安定性	△	△	×	△	△

## 【0276】実施例51（塗料のシード重合）

攪拌翼、冷却管、温度計を備えた内容量200ミリリットルの四つ口フラスコに、実施例47で得られたVdF系共重合体水性分散液70gを仕込み、これにシード重合の際の種粒子安定性確保のために乳化剤として特殊ノニオン型硫酸エステル塩（日本乳化剤（株）製、商品名Newcol 707SF）を樹脂固形分に対して1.0%添加した。攪拌下に水浴中で加温し、該フラスコ内の温度が80℃に達したところで、メタクリル酸メチル（以下、MMAと略す）モノマー12.2gとアクリル酸ブチル（以下、BAと略す）1.4gを該特殊ノニオン型硫酸エステル塩の1%水溶液で乳化したエマルジョンを1時間かけて滴下した。その直後に、過硫酸アンモニウムの2%水溶液1ミリリットルを添加し重合を開始した。重合開始後3時間後に、前記フラスコ内の温度を85℃に上げ、1時間保持したのち冷却し、アンモニア水でpHを7に調整し、300メッシュの金網でろ過して青白色の本発明のVdF系シード重合体水性分散液を得、次の試験を行なった。

【0277】試験は次のように行なった。

(1) VdF系シード重合体水性分散液についての試験  
固形分濃度、平均粒子径：実施例1と同じ方法により行なった。

粘度：B型粘度計により25℃で測定を行なった。

最低成膜温度（MFT）：熱勾配試験装置（理学工業（株）製）により連続な膜になったときの最低温度を測定した。

【0278】(2) 前記VdF系シード重合体水性分散液から成膜して得られたフィルムについての試験

透明性：水性分散液を直径10cmのシャーレに、乾燥フィルムの膜厚が200μmになるように流し込み、80℃で24時間乾燥した。このフィルムの800nmの波長の光線透過率を測定し、次のように評価した。

透明（透過率90%以上）なときを○、半透明（透過率60～90%）なときを△、白濁（透過率60%以下）しているときを×とした。

【0279】(3) 前記VdF系シード重合体水性分散液から

得られる塗膜についての試験

実施例51で得られた水性分散体の樹脂固形分100質量部に対して、充填剤として酸化チタン（石原産業（株）製、商品名CR90）50質量部、分散剤としてディスコートH-14（日本乳化剤（株）製）2質量部、凍結防止剤としてエチレングリコール1質量部、消泡剤としてFSアンチフォーム013B（日本乳化剤（株）製）0.5質量部、増粘剤としてSNシックナーA-818（サンノブコ（株）製）0.5質量部、製膜助剤としてテキサノールCS-12（チッソ（株）製）10質量部を加え、ディスペー攪拌機を用いて充分混合して塗料を製造し、次の試験を行なった。

【0280】光沢：得られた塗料を、ガラス板上に、アプリケーションを用いて、塗膜厚さが20μmになるように伸展し、室温で1週間乾燥後、光沢計（スガ試験器（株）製）を用いて反射角60°の光沢を測定した。

耐候性：得られた塗料を水性エポキシ樹脂シーラーEM-0150（三洋化成工業（株）製）でシーラー処理したスレート板上にエアレススプレーガンにて乾燥後の塗膜の厚さが100μmになるように塗布した。塗布したスレート板は、室温にて24時間乾燥したのち、80℃で2時間乾燥した。この塗板を促進耐候性試験装置（SUV）中で1000時間経過後の光沢保持率を測定し、次のように評価した。光沢保持率が80%以上のときを○、光沢保持率が60～80%のときを△、光沢保持率が60%以下のときを×とした。

耐アルカリ性：耐候性試験と同様の方法により得られた塗板を、3%NaOH水溶液に、50℃で1週間浸漬後の塗膜の着色、膨れを目視により判定した。

耐酸性：耐候性試験と同様の方法により得られた塗板を1%硫酸水溶液に50℃で1週間浸漬後の塗膜の着色、フクレを目視により判定した。

【0281】結果を表13に示す。

【0282】実施例52～55

実施例51において、表13に示すシード重合の条件を採用したこと以外は、実施例51と同様の方法により本発明のVdF系シード重合体水性分散液を得、実施例51

と同様の試験を行なった。結果を表13に示す。

【0283】比較例4

実施例51において、表13に示すシード重合の条件を  
採用したこと以外は、実施例51と同様の方法によりVd

F系シード重合体水性分散液を得、実施例51と同様の  
試験を行なった。結果を表13に示す。

【0284】

【表13】

表 13

		実 施 例				比較例 4
		5 1	5 2	5 3	5 4	
重 合 条 件	使用した水性分散液 の種類使用量 (g)	実施例47の 水性分散液 70	実施例48の 水性分散液 70	実施例49の 水性分散液 70	実施例50の 水性分散液 70	比較例3の 水性分散液 70
	MMA (g)	12.2	12.0	10.9	11.4	12.1
	BA (g)	1.4	1.3	1.2	1.3	1.3
試 験	固形分濃度(質量%)	50.1	49.4	45.8	47.5	50.0
	粘度(mPa.s)	56	49	33	46	52
	平均粒子径(nm)	132	177	301	189	178
	最低成膜温度(℃)	36	33	45	33	36
	透明性	○	○	○	○	○
	光沢(60°G)	74	71	62	73	72
	耐候性	○	○	○	○	○
	耐酸性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐アルカリ性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

【0285】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、パーフルオ  
ロオクタン酸アンモニウムなどの従来の汎用含フッ素界  
面活性剤を使用した場合に比して一次粒子径の小さい含

フッ素重合体粒子のラテックスが得られる。このものは  
分散安定性や機械的分散性においても従来の汎用乳化剤  
を用いて製造したものに比しても遜色のないものであ  
る。

フロントページの続き

(72)発明者 森本 和賀

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4J011 AA08 KA02 KA04 KA19 KB29

4J100 AA02R AA03R AA06R AB02R  
AC02R AC21P AC22Q AC23P  
AC24P AC25P AC26P AC27Q  
AC31P AE02R AE03R AE04R  
AE09R AE13R AE38P AE39P  
AE39Q AG02R AG04R AG05R  
AG08R AL03R AL05R AL08R  
AL24R AL80R BA02P BB13P  
BB17R BB18P BC04R CA01  
CA04 CA05 EA07 FA02 FA20